N° d'ordre au C.N.R.S.

A.O.10014

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Pour Obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice DEMARTY

ETUDE DE L'ELECTROOSMOSE ET METHODE DE DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE DE MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS A GROUPEMENTS SULFONIQUES.

Soutenue le 1974

M. E.	SELEGNY,	Professeur à l'Université de Rouen	Président
M. M.	THELLIER,	Professeur à l'Université de Rouen	Examinateur
M. F.	MOREL,	Professeur au Collège de France	Examinateur
M. G.S.	MANNING,	Professeur à Rutgers University, N.J. (ETATS-UNIS)	Membre Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544701_0020

N° d'ordre au C.N.R.S.

A.O.10014

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Pour Obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice DEMARTY

ETUDE DE L'ELECTROOSMOSE ET METHODE DE DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE DE MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS A GROUPEMENTS SULFONIQUES.

Soutenue le 1974

M. E.	SELEGNY,	Professeur à l'Université de Rouen	Président
M. M.	THELLIER,	Professeur à l'Université de Rouen	Examinateur
M. F.	MOREL,	Professeur au Collège de France	Examinateur
M. G.S.	MANNING,	Professeur à Rutgers University, N.J. (ETATS-UNIS)	Membre Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME ANNIE

A MES ENFANTS JOEL ET NICOLAS

Ces recherches ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la Faculté des Sciences et des Techniques de l'Université de Rouen.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Monsieur E.SELEGNY,Directeur du Laboratoire,qui m'a proposé ce sujet de recherche.Ses encouragements constants et son dynamisme m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur M.THELLIER,Professeur à l'Université de Rouen,pour l'intérêt qu'il a porté à ce Mémoire,en acceptant de le juger.

J'adresse ma vive reconnaissance à Monsieur F.MOREL, Professeur au Collège de France,qui en dépit de ses lourdes tâches,a bien voulu participer à mon Jury.

Les travaux de Monsieur G.S.MANNING,Professeur à l'Université Rutgers (Etats-Unis) m'ont été d'un grand secours.Je me sens profondément honoré qu'il ait accepté ce long déplacement pour juger cette Thèse.

Je remercie également Monsieur C.BOURDILLON,qui par sa connaissance des phénomènes de polarisation,m'a été d'une aide précieuse,ainsi que Monsieur C.RIPOLL avec lequel j'ai passé de nombreuses heures en discussions fructueuses, qui m'ont permis de mener à bien les analyses théoriques.

L'esprit d'équipe et de bonne entente du Laboratoire me laisseront un bon souvenir.

Je remercie toutes les personnes qui ont apporté leur collaboration matérielle à la réalisation de cette Thèse.

Enfin,je ne saurais oublier le Commissariat à l'Energie Atomique et l'Université de Rouen pour leur appui matériel.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I

CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES MEMBRANES.
PREVISIONS DES PROPRIETES ELECTROOSMOTIQUES

I. INTRODUCTION 10

II. PROPRIETES D'EQUILIBRE DES MEMBRANES 12
1) Généralités. Définitions. 12
a) teneur en eau de gonflement 12
b) équilibre de DONNAN 13
c) capacité 13

2) Résultats et discussion. 14
a) capacité 14
b) taux de gonflement 15
c) nombre de transport d'eau déduit d'après le modèle de SPIEGLER 21
d) équilibre de DONNAN. Molalité de l'électrolyte absorbé 23

III. CONDUCTIBILITE DES MEMBRANES 29
1) Généralités. Définitions 29
2) Résultats et discussion 30

IV. PARTIE EXPERIMENTALE 39

V. CONCLUSIONS 44

CHAPITRE II

MISE AU POINT D'UNE TECHNIQUE EXPERIMENTALE DE MESURE DE L'ELECTROOSMOSE .
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION ET DE LA TEMPERATURE SUR LES NOMBRES DE TRANSPORT D'EAU

I. INTRODUCTION 51

II. RAPPEL DES METHODES DE MESURES DES FLUX ELECTROOSMOTIQUES. 53

III. METHODE DE MESURE AUTOMATIQUE 54
a) Cellule de mesure 54
b) Circuit d'alimentation 57
c) Circuit de détection 57
d) Circuit d'amplification et d'enregistrement 57

IV. CALCUL DU NOMBRE DE TRANSPORT D'EAU 59

V. RESULTATS EXPERIMENTAUX 62
1) Influence de la densité de courant 68
2) Influence de la nature de l'ion 68
3) Influence de la température 73
4) Influence de la concentration de la solution 73

VI. CALCUL DU NOMBRE DE TRANSPORT D'EAU A TRAVERS UNE MEMBRANE ECHANGEUSE D'IONS 75

VII. CONCLUSIONS 85

CHAPITRE III

INFLUENCE DES COUCHES DE POLARISATION EN CONVECTION NATURELLE.

I. INTRODUCTION 92

II. DEFINITION DES PROFILS 94
1) Profil (a) 94
2) Profil (b) 96
3) Profil (c) 96

III. MESURE ET CONTROLE DES CONCENTRATIONS INTERFACIALES. 97

IV. TRANSPORT D'EAU 102
1) Osmose, profil (a) 103
2) Electroosmose, profil (b) 105
3) Electroosmose, profil (c) 107

V. RESULTATS. DISCUSSIONS 108
1) Mesure et contrôle des profils de concentration 108
2) Mesure du transport d'eau 114
a) cas du profil (a) 114
b) cas du profil (b) 116
c) cas du profil (c) 118

VI. CONCLUSIONS 122

CHAPITRE IV

MODELE POUR L'INTERPRETATION DE L'INFLUENCE DES COUCHES DE POLARISATION SUR LES NOMBRES DE TRANSPORT D'EAU.

I. INTRODUCTION 138

II. THEORIE 135

III. DISCUSSION ET CONFRONTATION AVEC L'EXPERIENCE 144
1) Cas de la convection naturelle 144
2) Cas de la convection forcée 156

IV. CONCLUSIONS 159

CHAPITRE V

REALISATION D'UNE METHODE DE MESURE DIRECTE DES COEFFICIENTS PHENOMENOLOGIQUES .

I. INTRODUCTION 165

II. EQUATION GENERALE DE LA PRODUCTION D'ENTROPIE 165

III. PHENOMENES DE TRANSPORT A TRAVERS LES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS. 168

IV. LES EQUATIONS PHENOMENOLOGIQUES 170
a) Transformation des flux et des forces 172
b) Expression des nouvelles forces et approximations 174

V. SYSTEME EXPERIMENTAL 179
1) Mesure de J_v 181
2) Mesure de J^v 181
3) Calcul de J^s_s 182
4) Mesure de la densité de courant 183
5) Régulation de ΔE 183
6) Régulation de $\Delta\mu_s$ 183
7) Obtention de ΔP^s 184

VI. RESULTATS. DISCUSSION 186
1) Coefficients L'_{i3} 186
2) Coefficients L'_{i2} 188
3) Coefficients L'_{i1} 189
4) Calcul des coefficients L_{ik} 191

VII. CONCLUSIONS 196

RESUME ET CONCLUSIONS 199

INTRODUCTION

Une membrane échangeuse d'ions est une phase insoluble, plus ou moins homogène, constituée de macromolécules pontées porteuses de groupements ionisables forts ($-SO_3H$, $-PO_3H_2$ ...) ou faibles ($-COOH$, $-NH_2$ ...).

Dans la pratique, par exemple en électrodialyse, cette phase agit comme une barrière sélective aux ions de même signe que celui des charges fixes.

Si nous considérons une membrane séparant deux phases homogènes, des phénomènes de tranport auront lieu si le système est hors équilibre, c'est-à-dire s'il existe une force agissante sur le système qui tend à le ramener à l'équilibre.

D'une façon tout à fait générale, cette force se présente sous forme d'un gradient de potentiel électrochimique.

Dans le cas des systèmes isothermes, la force "agissante" trouve son origine dans les différences de concentration, de potentiel électrique ou de pression entre les deux phases séparées par la membrane.

Les flux résultants sont respectivement le flux d'ions, le flux électrique et le flux volumique auquel nous nous intéresserons plus particulièrement.

Ces différents flux ne sont pas indépendants, et il existe des relations entre eux; par exemple, le flux électrique peut être relié au flux d'ions par l'intermédiaire des nombres de transport.Mais, plus important est le fait que ces différents flux sont dépendants de l'ensemble des forces appliquées au système et non pas de leurs seules forces conjuguées.

L'analyse de ces différents couplages est traitée par la thermodynamique des processus irreversibles.

L'électroosmose, qui est le phénomène de transport d'eau à travers une paroi sous l'action du champ électrique résulte de ces couplages.

En effet, la force conjuguée au flux volumique est due à la différence de pression et non à la différence de potentiel électrique.

C'est REUSS (1), en 1807, qui a découvert l'électroosmose. Depuis, des mesures ont été faites avec des membranes d'origine naturelle ou synthétiques.

Dans les cellules végétales, l'électroosmose peut apporter une contribution à la pression de turgescence ; c'est aussi un mécanisme invoqué pour le transport de la sève élaborée.

Des mesures du flux électroosmotique ont été faites sur Nitella translucens *par FENSON et DAINTY (2) (3) et sur* Chara Australis *par BARY et HOPE (4) (5).*

Cependant, la plupart des études ont été conduites sur des membranes échangeuses d'ions car l'électroosmose est un phénomène parasite qui diminue le rendement de l'électrodialyse.

L'existence du flux électroosmotique est liée à la nature de la membrane et plus spécifiquement à la présence de charges fixes à l'intérieur de celle-ci. Ces charges proviennent, soit de l'adsorption sur les parois des capillaires intra-membranaires d'espèces ioniques présentes dans la solution, soit des groupes ionisables dans le cas de membranes échangeuses d'ions.

D'un point de vue phénoménologique, on peut considérer que l'électroosmose résulte de l'impossibilité qu'ont les charges fixées sur la membrane de migrer dans le champ électrique. Le solvant, en se déplaçant dans le sens opposé à celui qu'auraient ces charges leur assurent ainsi un mouvement relatif par rapport au barycentre du système.

L'eau transportée par électroconvection est généralement décomposée en deux parties :

- l'eau fortement liée aux ions compensateurs par des forces électrostatiques et qui migre à la même vitesse qu'eux

- l'eau drainée par entraînement visqueux durant le passage des ions à travers la membrane.

L'activité électroosmotique de la membrane est caractérisée, soit par la perméabilité électroosmotique ω en rapportant le flux d'eau à l'unité de champ électrique, soit plus couramment par le nombre de transport d'eau t_o par analogie avec les nombres de transport d'ions.

Le nombre de transport d'eau est influencé par de nombreux paramètres : la capacité de la membrane, la teneur en eau de gonflement, la nature des contre-ions, leur mobilité dans la membrane, la concentration des solutions, la température, et dans certains cas, la densité de courant (6) (7).

Certains de ces paramètres ont été largement analysés, par contre, d'autres, telles la température et la densité de courant n'ont fait l'objet d'aucune étude systématique, aussi, nous avons fait porter nos efforts sur ces derniers points.

Les mesures des nombres de transport d'eau sont effectuées dans une cellule où une agitation importante doit rendre négligeable la polarisation de concentration. Cependant, dans un tel système, les conditions hydrodynamiques qui sont fonction de la géométrie de la cellule et de la nature de l'agitation sont mal définies.

Avec les membranes échangeuses d'ions, seul KOBATAKE (8) a présenté des mesures de t_o obtenues en convection naturelle.

Dans ces conditions, t_o varie fortement avec la densité de courant, et cette dépendance peut être imputée à la polarisation de concentration.

METAYER et coll. (9) ont décrit une méthode d'obtention en convection naturelle de profils de concentration bien définis.

Nous avons tiré partie de cette technique pour étudier l'influence des couches de polarisation ; en outre, la connaissance des concentrations interfaciales doit nous permettre d'analyser quantitativement le phénomène.

Les modèles proposés pour calculer les nombres de transport d'eau sont de plusieurs types.

- les modèles capillaires

Dans ces modèles, la charge de la membrane est répartie uniformément sur la surface du capillaire.

Les théories de HELMHOLTZ - SMOLUCHOWSKI (10) et SCHMID (11) supposent aussi une répartition uniforme des ions dans la solution. KOBATAKE (12), par contre, décrit la contribution des contre-ions en utilisant l'équation de POISSON - BOLTZMANN linéarisée.

Le modèle d'HELMHOLTZ - SMOLUCHOWSKI n'est applicable que dans le cas où le diamètre des pores est très supérieur à l'épaisseur de la double couche électrique sur les parois.

Dans le modèle de SCHMID, au contraire, le diamètre des pores est inférieur à la double couche, ce qui rend dans ce cas la description du mouvement du fluide par l'équation de NAVIER - STOKES difficilement justifiable.

Ces deux théories ne sont valables que dans le cas de solutions extrêmement diluées et ne peuvent rendre compte de la dépendance généralement observée du nombre de transport d'eau avec la concentration.

La théorie de KOBATAKE, au contraire, est valable aux fortes concentrations, et prévoit que t_o est fonction de l'inverse de la racine carrée de la concentration des solutions.

- le modèle du réseau

MANNING (13) assimile la membrane à un réseau de charges discrètes, ce qui semble plus réaliste que la distribution uniforme des charges sur un capillaire.

La vitesse barycentrique est obtenue en résolvant l'équation de NAVIER - STOKES et en utilisant l'équation de POISSON - BOLTZMANN linéarisée.

De plus, cet auteur considère le cas d'une distribution uniforme de la vitesse, ce qui revient à négliger la contribution du potentiel électrique dû aux charges fixes.

- *les modèles homogènes macroscopiques*

Dans ce cas, la membrane est considérée comme étant homogène au niveau macroscopique; elle est constituée soit d'une phase unique et les concentrations sont alors exprimées en prenant pour référence le volume de l'échangeur gonflé, soit divisée en deux phases, l'une étant la matrice et l'autre la solution intersticielle.

Les flux sont décrits par les équations de NERNST-PLANK (14).

L'analyse du système peut être faite aussi selon les méthodes de la thermodynamique des processus irreversibles (15)(16). Dans ce cas, le nombre de transport d'eau est présenté sous forme d'une combinaison des coefficients phénoménologiques.

- *le modèle homogène microscopique*

Ce modèle a été développé par SPIEGLER (17). En utilisant le principe de l'action et de la réaction de NEWTON, cet auteur exprime le nombre de transport d'eau en terme de friction entre les différentes espèces présentes dans la solution membranaire.

Ce modèle a l'avantage de mettre en évidence la nature des interactions qui donnent lieu au flux électroosmotique.

Nous avons utilisé ces différentes théories pour rendre compte de nos résultats, cependant, aucune d'elles n'est capable de prévoir directement la dépendance du nombre transport d'eau avec la densité de courant. Aussi, nous avons proposé un nouveau modèle qui tient compte de l'hydrodynamique dans les couches de polarisation.

Toutes nos études ont été faites à partir de deux membranes échangeuses de cations.

La première, notée (I), est d'origine commerciale (18); elle est constituée d'une trame de tergal enduite de résine polystyrène sulfonique; sa structure est hétérogène au niveau macroscopique.

La deuxième membrane (E) a été obtenue par chlorosulfonation en phase vapeur d'un film de polyéthylène (19) ; elle peut être considérée comme homogène et nous a servi de base pour les calculs théoriques.

L'exposé qui va suivre comportera cinq parties principales.

I. Caractérisation physicochimique des membranes, prévisions des propriétés électroosmotiques.

II. Mise au point d'une technique expérimentale de mesure de l'électroosmose, influence de la concentration et de la température sur les nombres de transport d'eau.

III. Influence des couches de polarisation en convection naturelle.

IV. Modèle pour l'interprétation de l'influence des couches de polarisation sur les nombres de transport d'eau.

V. Réalisation d'une méthode de mesure directe des coefficients phénoménologiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) D. REUSS,Mem. de la Soc.Imp. des Naturalistes de Moscou 2, 327 (1807)

(2) D.S. FENSON, J. DAINTY, Can. J. Botany, 41, 685 (1963)

(3) J. DAINTY, P.C. CROGHAN et D.S. FENSON, Can.J. Botany, 41, 953 (1963)

(4) P.H. BARY, A.B. HOPE, Biophy.J., 9, 700 (1969)

(5) P.H. BARY, A.B. HOPE, Biophy.J., 9, 729 (1969)

(6) N. LAKSHMINARAYANAIAH, "Transport Phenomena in Membranes", Academic Press, N.Y. (1972)

(7) J.H.B. GEORGE et R.A. COURANT, J. Phys. Chem., 71, 246, (1967)

(8) Y. KOBATAKE, N. KAMO, 4th International Symposium on Fresh Water from the Sea ; Heidelberg (Sept. 1973)

(9) M. METAYER, C. BOURDILLON et E. SELEGNY, Desalination, 13, 129 (1973)

(10) G. KORTUM "Treatise on Electrochemistry", Elsevier, N.Y., p.425 (1965)

(11) G. SCHMID, Z. Elektrochem., 54, 424, (1950)
55, 181, (1952)

(12) Y. KOBATAKE et M. FUJITA, J. Chem. Phys., 40, 2212 (1964)

(13) G.S. MANNING, J. Chem. Phys., 47, 4976 (1967)

(14) F. HELFFERICH, "Ion exchange", Mac Graw Hill, N.Y. (1962)

(15) O. KEDEM, A. KATCHALSKY, Trans. Farad. Soc. 59, 1918, 193 1941 (1963)

(16) R. PATERSON, C.R. GARDNER, J. Chem. Soc. A. 2254 (1971)

(17) K.S. SPIEGLER, Trans. Farad. Soc., 54, 1408 (1958)

(18) IONAC MC 3470XL

(19) Membrane fournie par le Dr. KORNGOLD, Negev Institute Beer-Sheva, ISRAEL

CHAPITRE I

CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES MEMBRANES. PREVISIONS DES PROPRIETES ELECTROOSMOTIQUES.

PLAN

I. INTRODUCTION

II. PROPRIETES D'EQUILIBRE DES MEMBRANES

1) Généralités. Définitions.
   a) teneur en eau de gonflement
   b) équilibre de DONNAN
   c) capacité

2) Résultats et discussion
   a) capacité
   b) taux de gonflement
   c) nombre de transport d'eau déduit d'après le modèle de SPIEGLER
   d) équilibre de DONNAN. Molalité de l'électrolyte absorbé

III. CONDUCTIBILITE DES MEMBRANES

1) Généralités. Définitions
2) Résultats et discussion

IV. PARTIE EXPERIMENTALE

V. CONCLUSIONS.

SYMBOLES

a_i, $\bar{a}_i$: activité de l'espèce i

c_i : concentration molaire de i dans l'échangeur gonflé

$\bar{c}_i$: concentration molaire de i dans la solution de gonflement

F : le Faraday

f_{ik} : friction définie par l'équation |1-11|

F_i : force agissant sur i, définie par l'équation |1-5|

J_i : flux de i, moles.cm^{-2}.s^{-1}

L_{ik} : coefficient phénoménologique

m_g : masse de la membrane gonflée

m_s : masse de la membrane sèche

m_i : molalité de l'espèce i

$\bar{m}_1$: molalité du contre-ion dans la solution de gonflement en moles.kg^{-1}

$\bar{m}_2$: molalité du co-ion dans la solution de gonflement en moles.kg^{-1}

$\bar{m}_s$: molalité du sel dans l'eau de gonflement, en moles.kg

$\bar{m}_X$: molalité des charges fixes dans l'eau de gonflement en moles.kg^{-1}

P : pression

R : constante des gaz parfaits

r_{ik} : coefficient de friction

t_3 : nombre de transport d'eau défini par |1-9|

T : température

T_g : taux de gonflement rapporté à la masse gonflée

T_s : taux de gonflement rapporté à la masse sèche

T_{3M} : nombre de transport d'eau maximal

$\bar{u}_i$: mobilité de l'espèce i, en cm^2.s^{-1}.V^{-1}

v_i : vitesse de déplacement de i,en cm.s^{-1}

$\bar{V}_i$: volume molaire partiel de i, en cm^3

W : valence de la charge portée par la membrane

$\bar{X}$: concentration en charge fixe dans la solution de gonflement, moles.l^{-1}

Z_i : valence de l'espèce i

Γ : rapport des coefficients d'activité du sel dans la membrane et dans la solution

ϕ : potentiel électrique, en Volts

$\bar{\phi}$: potentiel électrique dans la membrane

ν_i : nombre de charge i

μ_i : potentiel chimique de i

η_i : potentiel électrochimique de i

γ_s : coefficient d'activité du sel dans l'échelle molale

I. INTRODUCTION

Avant d'entreprendre les mesures d'électroosmose, il est nécessaire de caractériser la membrane échangeuse d'ions en déterminant ses propriétés à l'équilibre.

En effet, l'interprétation des phénomènes électrocinétiques ne peut se faire qu'à travers la connaissance des concentrations des différentes espèces présentes dans la membrane (charges fixes, co-ions, contre-ions, eau).

Les études antérieures consacrées à l'électroosmose ont montré qu'il existait une corrélation étroite entre la perméabilité électroosmotique, et la quantité d'eau présente dans la membrane.(1)

L'augmentation de la capacité en accroissant la teneur en eau des membranes augmente le nombre de transport d'eau; ceci est confirmé par les résultats de STEWARD et GRAYDON (2) (3).

Lorsque la concentration des solutions est augmentée, il y a pénétration d'électrolyte dans la membrane pour satisfaire à l'équilibre de DONNAN, et on assiste à une diminution de la perméabilité électroosmotique (4) (5) (6) (7).

Par ailleurs, WINGER et coll. (8) ont trouvé une proportionnalité entre la grosseur des ions compensateurs hydratés et la quantité d'eau transportée par électroosmose. Ils indiquent aussi que plus la mobilité des contre-ions est faible, plus la perméabilité electroosmotique est importante.

Les théories consacrées à l'électroosmose ont essayé d'intégrer ces différents effets, et leur test nécessite la connaissance de nombreuses propriétés des membranes.

Pour vérifier l'influence de ces facteurs et pour les nécessités théoriques, nous avons mesuré quelques paramètres essentiels de nos membranes :

- *Molalité en charge fixe*
- *Teneur en eau de gonflement*
- *Molalité des co-ions*
- *Conductibilité.*

A l'aide des renseignements ainsi obtenus, nous essayerons de prévoir le comportement électroosmotique de nos membranes dans les différentes conditions expérimentales.

II. PROPRIETES D'EQUILIBRE DES MEMBRANES

1) Généralités. Définitions.

Lorsqu'une membrane échangeuse d'ions est mise en contact avec une solution d'électrolyte, plusieurs phénomènes ont lieu simultanément :

- de l'eau pénètre à l'intérieur de la phase membranaire pour solvater les groupes ionogènes.
- il y a pénétration de sel selon l'équilibre de DONNAN; on caractérise celui-ci par la molalité des coions $\bar{m}_2$ ou du sel $\bar{m}_s$ dans la solution de gonflement.
- éventuellement, il y a un échange d'ions compensateurs entre la phase résine et la solution.

a) Teneur en eau de gonflement

La tendance des groupes portés par la membrane à s'entourer de solvant conduit à la dilatation du réseau macromoléculaire qui est contrebalancée par la résistance élastique de la matrice.

On caractérise généralement l'équilibre ainsi atteint par un taux de gonflement.

En accord avec PRIGENT (9), si m_g est la masse de la membrane gonflée, et m_s sa masse sèche, on définit le taux de gonflement rapporté à la masse de membrane sèche par :

$$T_s = \frac{m_g - m_s}{m_s} \qquad |1\text{-}1|$$

Le taux rapporté à la masse de membrane gonflée est donné par :

$$T_g = \frac{T_s}{T_s + 1}$$

b) Equilibre de DONNAN

Selon le concept de DONNAN, la présence de charges fixes à l'intérieur de la membrane induit à l'interface membrane-solution une différence de potentiel qui tend à empêcher les co-ions de pénétrer à l'intérieur de l'échangeur, et il s'établit un partage du sel entre la membrane et la solution qui est fonction du nombre de groupes ionisables présents dans la membrane et de la concentration de la solution.

Par élution, il est possible d'atteindre le nombre d'équivalent de sel Q_s ayant pénétré dans un échantillon, et de déterminer la molalité du sel dans la solution interne.

$$\bar{m}_s = Q_s / m_g - m_s \qquad |1\text{-}2|$$

c) Capacité et molalité des charges fixes

En réalisant un échange entre les contre-ions neutralisant les charges fixes, et les ions de même signe de la solution, on atteint le nombre Q_x de groupements susceptibles d'échanger leurs ions compensateurs avec ceux de la solution.

Ce nombre d'équivalent de charge fixe par gramme de matrice est appelé capacité d'échange.

La molalité en charge fixe est donnée par :

$$\bar{m}_x = Q_x / m_g - m_s \qquad |1\text{-}3|$$

Ces différentes mesures ont été répétées pour nos deux membranes en présence de solutions des chlorures alcalins. Nous avons ainsi déterminé la composition de nos échantillons pour des concentrations comprises entre 0,01N et 1N.

2) Résultats et dicussion

a) Capacité

La mesure de la capacité de nos échantillons a été réalisée en effectuant un échange Na/H.

Les résultats figurent dans le tableau I.

Membrane	Capacité en meq/g de membrane sèche sous forme Na	Capacité meq/g de matrice	Molalité en groupes ionisables $\bar{m}_x$ ★
IONAC (I)	1,54	1,60	4,45
Polyéthylène chlorosulfoné (E)	1,37	1,42	1,90

TABLEAU I

Nos deux membranes ont des capacités comparables, mais présentent des molalités en groupes échangeurs très différentes.

Ceci provient de la nature des échantillons : la membrane (E) est du type homogène, alors que la membrane (I) possède un réseau de soutien hydrophobe. Ceci explique que ces deux membranes ont des écarts de gonflement (et donc de molalité) importants, dans des conditions expérimentales identiques.

★ Les valeurs de $\bar{m}_x$ sont calculées pour la membrane sous forme Na, quand la concentration de la solution extérieure est nulle.

b) Teneur en eau de gonflement

Des résultats antérieurs de la littérature, on peut tirer les règles générales suivantes (9) (10) (11) :

- Pour un échangeur peu ponté, la nature de l'ion compensateur intervient peu dans le gonflement, la plus grande part de l'eau provenant en fait de l'osmose entre la solution extérieure et la solution intersticielle.

On n'observe donc aucune modification du gonflement suivant l'ion considéré.

- Dans le cas d'un échangeur modérément ponté, le gonflement décroit dans l'ordre Li> Na > K > Rb > Cs qui est l'ordre d'hydratation décroissante des ions.

- Pour les membranes très pontées, on observe souvent des inversions dans l'ordre du gonflement. Les ions compensateurs ne peuvent garder toute leur eau d'hydratation dans le réseau serré de la membrane .

Les résultats des mesures sont rassemblés dans les tableaux II et III et sur les figures 1 et 2. Ils permettent les commentaires suivants :

La membrane (I) peut être classée dans le deuxième groupe; elle a une teneur en eau relativement élevée compte-tenu du fait qu'elle possède un réseau de soutien ne gonflant pas dans l'eau.

En présence de Césium, son taux de gonflement varie de 0,13 à 0,18 selon les concentrations, ce qui doit correspondre en grande partie à l'eau d'hydratation des groupements sulfoniques de la membrane. La teneur en eau diminue régulièrement dans l'ordre Li > Na > K > Rb > Cs, quelle que soit la concentration.

TABLEAU II

Membrane I

	C	T_s	T_q	$\bar{m}_x$	$\bar{m}_s$	$\bar{m}_1$	t_{3M}
LiCl	1	0,352	0,260	4,37	0,382	4,752	
	0,3	0,363	0,266	4,24	0,105	4,345	
	0,1	0,373	0,273	4,13	0,037	4,167	
	0,03	0,391	0,281	3,94	0,012	3,952	
	0,01	0,391	0,281	3,94	0,006	3,946	14,08
NaCl	1	0,313	0,238	4,92	0,462	5,382	
	0,3	0,324	0,245	4,75	0,121	4,871	
	0,1	0,388	0,241	4,69	0,047	4,737	
	0,03	0,338	0,253	4,55	0,013	4,563	
	0,01	0,343	0,255	4,49	0,007	4,497	12,36
KCl	1	0,283	0,221	5,44	0,545	5,985	
	0,3	0,291	0,225	5,29	0,155	5,445	
	0,1	0,300	0,231	5,13	0,055	5,185	
	0,03	0,299	0,230	5,15	0,015	5,165	
	0,01	0,296	0,228	5,20	0,009	5,209	10,7
RbCl	1	0,238	0,193	6,47	0,592	7,062	
	0,3	0,252	0,201	6,11	0,175	6,285	
	0,1	0,260	0,206	5,92	0,06	5,980	
	0,03	0,263	0,208	5,85	0,017	5,867	
	0,01	0,265	0,210	5,81	0,009	5,819	9,55
CsCl	1	0,155	0,135	9,93	0,608	10,538	
	0,3	0,191	0,16	8,06	0,182	8,242	
	0,1	0,223	0,183	6,90	0,061	6,961	
	0,03	0,222	0,182	6,90	0,019	6,919	
	0,01	0,229	0,186	6,72	0,011	6,731	8,25

T_s : taux de gonflement par rapport à la masse sèche

T_g : taux de gonflement par rapport à la masse gonflée

$\bar{m}_x$: molalité des groupes échangeurs, moles.kg^{-1}

$\bar{m}_s$: molalité du sel, moles.kg^{-1}

$\bar{m}_1$: molalité du contre-ion, moles.kg^{-1}

T_{3M} : nombre de transport d'eau

C : normalité de la solution

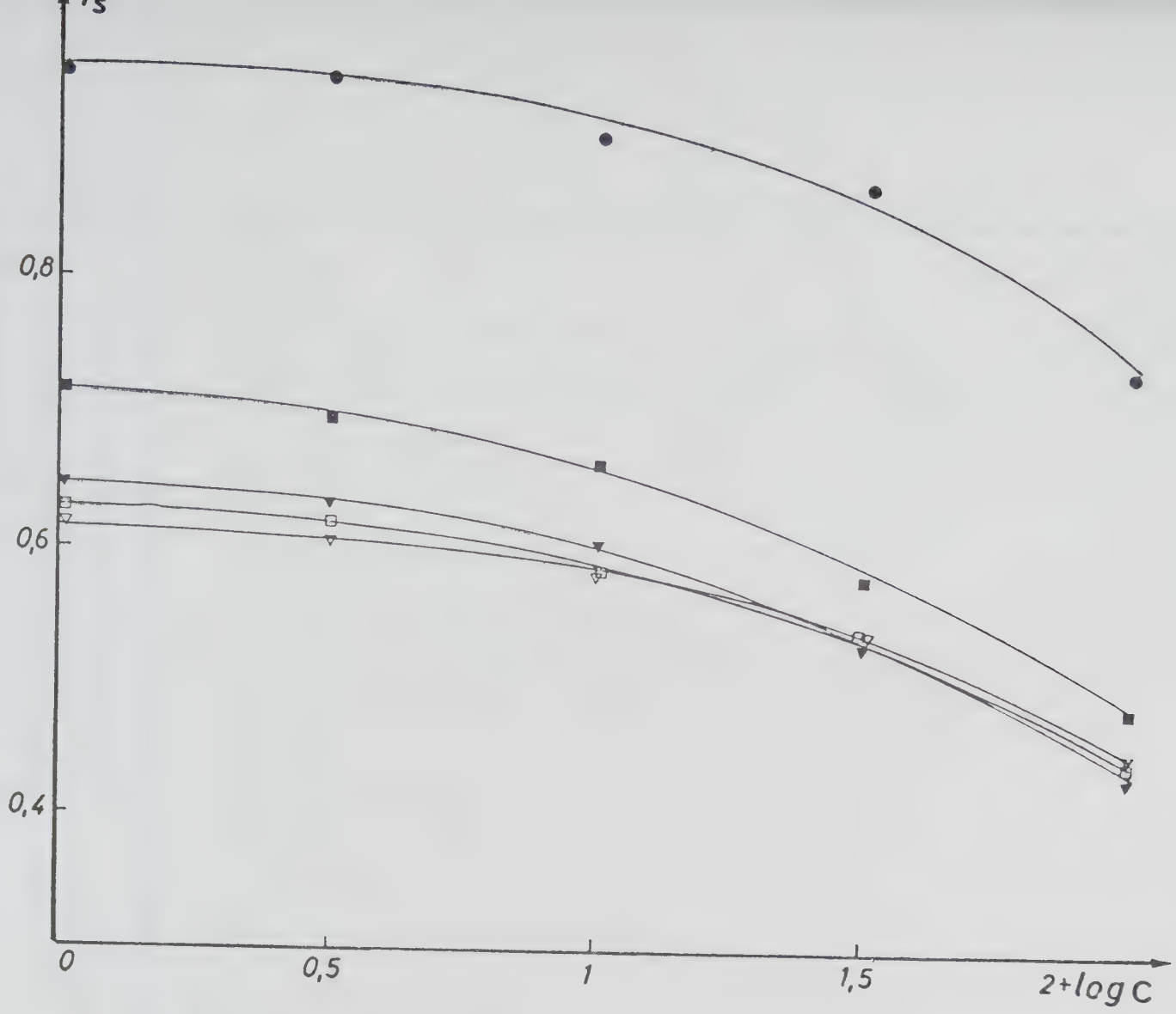


fig. 1 : Teneur en eau de gonflement de la membrane (E) en fonction de la nature et de la concentration du contre-ion .

●: Li; ■: Na; ▼: K; □: Rb; ▽: Cs;

TABLEAU III

Membrane E

	C	T_s	T_g	$\bar{m}_x$	$\bar{m}_s$	$\bar{m}_1$	T_{3M}
LiCl	1	0,73	0,423	1,88	0,563	2,443	
	0,3	0,858	0,461	1,60	0,152	1,752	
	0,1	0,901	0,474	1,52	0,045	1,565	
	0,03	0,951	0,487	1,44	0,015	1,455	
	0,01	0,958	0,489	1,43	0,006	1,436	38,8
NaCl	1	0,481	0,324	2,85	0,605	3,455	
	0,3	0,579	0,368	2,36	0,158	2,518	
	0,1	0,651	0,394	2,10	0,046	2,146	
	0,03	0,687	0,407	1,99	0,017	2,007	
	0,01	0,718	0,418	1,90	0,008	1,908	29,2
KCl	1	0,438	0,305	3,13	0,62	3,750	
	0,3	0,524	0,344	2,61	0,162	2,772	
	0,1	0,604	0,378	2,27	0,058	2,328	
	0,03	0,632	0,387	2,17	0,018	2,188	
	0,01	0,648	0,393	2,12	0,008	2,128	26,2
RbCl	1	0,428	0,300	3,20	0,68	3,880	
	0,3	0,530	0,347	2,52	0,192	2,712	
	0,1	0,578	0,367	2,37	0,059	2,429	
	0,03	0,620	0,383	2,21	0,019	2,229	
	0,01	0,632	0,388	2,17	0,009	2,179	25,6
CsCl	1	0,429	0,300	3,19	0,65	3,840	
	0,3	0,530	0,347	2,58	0,19	2,770	
	0,1	0,582	0,368	2,35	0,065	2,415	
	0,03	0,611	0,378	2,24	0,017	2,257	
	0,01	0,622	0,384	2,20	0,009	2,209	25,2

T_s : taux de gonflement par rapport à la masse sèche

T_g : taux de gonflement par rapport à la masse gonflée

$\bar{m}_x$: molalité des groupes échangeurs, moles.kg^{-1}

$\bar{m}_s$: molalité du sel, moles.kg^{-1}

$\bar{m}_1$: molalité du contre-ion, moles.kg^{-1}

T_{3M} : nombre de transport d'eau

C : normalité de la solution

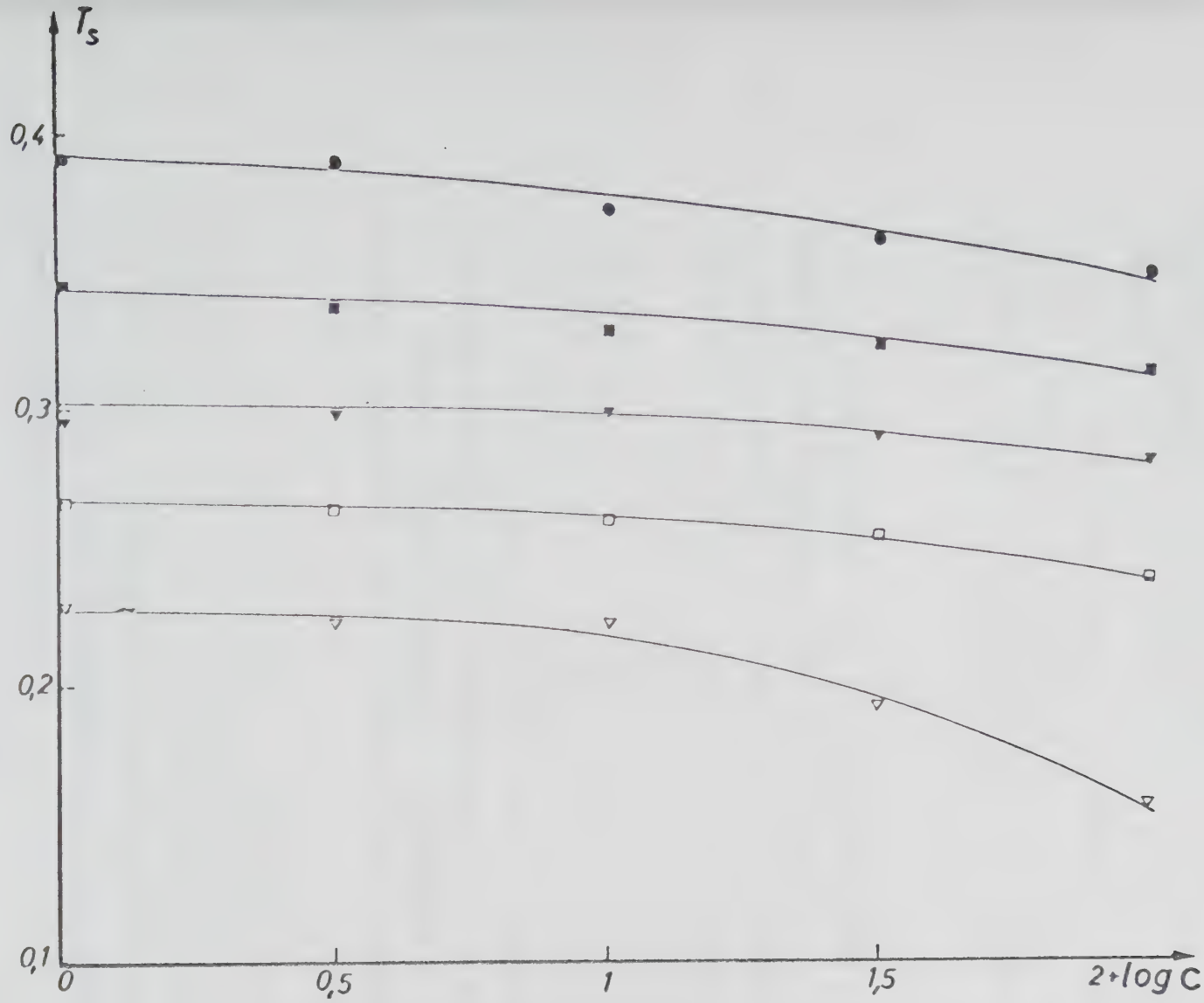


fig. 2 : Teneur en eau de gonflement de la membrane (E) en fonction de la nature et de la concentration du contre-ion .

●: Li; ■: Na; ▼: K; □: Rb; ▽: Cs;

Quand la concentration augmente, le gonflement diminue sensiblement pour Li, Na, K, Rb et plus fortement pour l'ion Césium. La pénétration d'électrolyte par équilibre de DONNAN est alors accrue, ce qui a pour effet d'augmenter l'effet d'écran, et de réduire les répulsions électrostatiques entre les charges fixes, et de diminuer le gonflement.

C'est pour Cs que l'effet est le plus marqué. Cet ion détruit la structure de l'eau et peut modifier fortement l'hydratation des groupes sulfoniques de la membrane (12).

La membrane (E), elle, est du type homogène; sa capacité est légèrement plus faible que celle de la membrane (I). La quantité importante d'eau qui pénètre est principalement dûe à l'absence de réseau de soutien hydrophobe.

L'ordre des taux de gonflement n'est respecté que pour Li, Na et K, la membrane sous la forme Rb et Cs présente des anomalies de gonflement qui sont caractéristiques des échangeurs fortement pontés(13).

La concentration de la solution externe a une influence très nette sur le gonflement de cette membrane, et la quantité d'eau contenue à l'intérieur de celle-ci décroit rapidement quand la concentration augmente.

Il a été montré que le flux électroosmotique est étroitement lié à la quantité d'eau présente dans les membranes; aussi, sur cette base, ODA et coll. (14) (15) (16) ont développé un modèle reliant le flux électroosmotique à la nature de l'eau intramembranaire. Ces auteurs classent l'eau en plusieurs types :

- l'eau d'hydratation des sites échangeurs qui est immobilisée et ne participe pas à la convection,

- l'eau d'hydratation des ions, susceptible de migrer à la même vitesse qu'eux,

- l'eau libre qui se déplace dans la direction des contre-ions, mais à une vitesse inférieure.

Il est toutefois difficile de faire la part des différentes contributions et donc de donner des prévisions, même d'ordre qualitatif, du flux électroosmotique à partir de ce modèle.

c) Nombres de transport d'eau déduits du modèle de SPIEGLER

Différents auteurs (17) (18) ont utilisé le modèle de SPIEGLER (19) pour calculer théoriquement le nombre de transport d'eau.

Cet auteur, en analysant les interactions entre les différentes espèces présentes dans la membrane, exprime la force agissante sur chaque ion par la relation :

$$F_i = \sum_k \bar{c}_k \, \bar{c}_i \, r_{ik} \, (v_i - v_k) \qquad |1\text{-}4|$$

où $\bar{c}_k$, $\bar{c}_i$ sont les concentrations molaires des espèces i et k dans la membrane

v_i, v_k sont les vitesses moyennes des espèces i et k

$r_{ik} = r_{ki}$ est le coefficient de friction entre i et k

F_i est une force "généralisée" égale au gradient de potentiel chimique à travers la membrane.

Pour un système unidimensionnel, on a :

$$F_i = \frac{d\mu_i}{dx} + Z_i \, F \, \frac{d\phi}{dx} + \bar{V}_i \, \frac{dP}{dx} \qquad |\ 1\text{-}5|$$

$d\mu_i / dx$, $d\phi / dx$, dP / dx sont respectivement les différences de potentiel chimique, de potentiel électrochimique et de pression à travers la membrane d'épaisseur dx ;

Z_i la charge, et $\bar{V}_i$ le volume molaire partiel de i

A l'aide de la thermodynamique des processus irreversibles, il est possible de relier le flux de l'espèce i aux différentes forces présentes dans le système (20) :

$$J_i = \sum_k L_{ik} F_k \qquad |1\text{-}6|$$

Avec les relations d'ONSAGER, on a :

$$L_{ik} = L_{ki} \qquad |1\text{-}7|$$

et de plus, par définition :

$$J_i = \bar{c}_i v_i \qquad |1\text{-}8|$$

Une analyse détaillée de ces équations sera faite au chapitre V. Dans ce qui suit, nous utiliserons les indices 1, 2, 3, 4 pour le contre-ion, le co-ion, l'eau et la membrane.

Nous définirons le nombre de transport d'eau en l'absence de gradient de pression et de concentration de part et d'autre de la membrane par :

$$t_3 = \frac{J_3}{\sum_i z_i J_i} \quad \text{quand} \quad F_i = z_i F \frac{d\phi}{dx} \qquad |1\text{-}9|$$

Dans le cas où la présence des co-ions dans la membrane est négligeable, c'est-à-dire aux faibles concentrations, en combinant les équations |1-9| , |1-8| , |1-6| , |1-4| , on obtient :

$$\frac{1}{t_3} = \frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_3} + \frac{f_{34}}{f_{13}} \qquad |1\text{-}10|$$

Dans cette expression, nous avons de plus utilisé la relation :

$$f_{ik} = \bar{c}_k r_{ik} \qquad |1\text{-}11|$$

Si la membrane gonfle fortement dans l'eau, le coefficient f_{34} devient négligeable, la majeure partie du solvant migrant très loin de la matrice, et l'expression |1-10| se réduit à son premier terme qui est le nombre de transport maximal t_{3M}; en fait, pour les membranes habituelles, le nombre de trans-

port d'eau est sensiblement de l'ordre de la moitié du nombre de transport d'eau maximum (19) (17).

Les nombres de transport qui apparaissent dans les tableaux II et III sont les valeurs maximales obtenues à partir de |1-10| ; pour effectuer le calcul, nous avons utilisé les valeurs des concentrations déterminées analytiquement.

Les résultats de ces calculs peuvent être résumés comme suit :

- pour la membrane (I), les nombres de transport d'eau t_{3M} varient dans l'ordre Li > Na > K > Rb > Cs et sont peu importants, de 15 à 8 moles d'eau par Faraday lorsque l'on passe de la membrane sous forme Li à la forme Cs.

- pour la membrane (E), aux faibles concentrations, on trouve le même ordre de variation que pour (I), mais les nombres de transport sont deux fois et demi plus élevés et se situent dans le domaine de 40 à 25 moles par Faraday suivant l'ion compensateur.

Rappelons que les t_{3M} calculés sont des valeurs maximales valables uniquement aux faibles concentrations. Ces prévisions sont assez bien vérifiées comme nous le verrons au chapitre suivant.

Enfin, cette théorie ne peut prévoir à priori la variation du nombre de transport d'eau en fonction de la concentration, l'équation obtenue dans ce cas étant très complexe et n'admettant pas de simplifications.

d) Molalité en électrolyte absorbé (Equilibre de DONNAN

Les valeurs numériques sont rassemblées dans les tableaux II et III et sur les figures 3 et 4.

Pour analyser ces résultats, il est utile de les comparer aux prévisions déduites du modèle de DONNAN (11).

Lorsque la membrane est en équilibre avec la solution d'un électrolyte $M_{\nu_1} Y_{\nu_2}$ (M est le cation et Y l'anion), le potentiel électrochimique du sel est le même à l'intérieur de la membrane et dans la solution :

$$\eta_i = \bar{\eta}_i \qquad |1\text{-}12|$$

Dans ce qui suit, les termes surlignés sont définis dans la membrane. En développant |1-12| , on peut écrire, pour une espèce i quelconque :

$$\mu_i^\circ (T,P) + RT \text{ Ln } a_i + Z_i F\phi = \bar{\mu}_i^\circ(T,\bar{P}) + RT \text{ Ln } \bar{a}_i + Z_i F\bar{\phi} \qquad |1\text{-}13|$$

La différence de potentiel électrique $\bar{\phi}-\phi$ est par définition le potentiel de DONNAN.

μ_i° (T,P) est le potentiel chimique normal englobant ici le terme de pression ; nous supposerons dans ce qui suit qu'il est le même à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane.

a_i est l'activité de l'espèce i.

Z_i est la valence de i, elle est numériquement égale à 1 pour les cations et à -1 pour les anions dans notre cas.

En écrivant |1-13| pour le co-ion et pour le contre-ion, en éliminant entre ces deux équations le terme de potentiel et en appliquant l'équation d'électroneutralité du sel :

$$\nu_1 Z_1 + \nu_2 Z_2 = 0 \qquad |1\text{-}14|$$

on est conduit à :

$$\left(\frac{a_1}{\bar{a}_1}\right)^{\nu_1} \cdot \left(\frac{a_2}{\bar{a}_2}\right)^{\nu_2} = 1 \qquad |1\text{-}15|$$

En utilisant la définition des activités moyennes du sel,

$$a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} = a_s^{\nu} \quad \text{avec} \quad \nu = \nu_1 + \nu_2$$

la définition des molalités,

$$a_s^{\nu} = m_1^{\nu_1} \cdot m_2^{\nu_2} \gamma_s^{\nu} \qquad |1\text{-}16|$$

et les conditions d'électroneutralité dans la solution et dans la résine :

$$|z_1| m_1 = |z_2| m_2$$

$$|z_1| \bar{m}_1 = |w| \bar{m}_x + |z_2| \bar{m}_2 \qquad |1\text{-}17|$$

En combinant les équations |1-15| |1-16| et |1-17| , on obtient dans le cas d'un électrolyte 1-1 :

$$\bar{m}_2^2 - \bar{m}_2 \bar{m}_x - m_2^2 \cdot \left(\frac{\gamma_s}{\bar{\gamma}_s}\right)^2 = 0 \qquad |1\text{-}18|$$

L'expression |1-18| permet d'exprimer la quantité d'électrolyte absorbé en fonction de la capacité de la résine et de la molalité de la solution externe.

$$\bar{m}_2 = \left[\frac{\bar{m}_x^2}{4} + m_2^2 \Gamma \right]^{1/2} - \frac{\bar{m}_x}{2} \qquad |1\text{-}19|$$

$\bar{m}_2$: molalité du co-ion dans la membrane numériquement égale à $\bar{m}_s$

Γ : représente le rapport des coefficients d'activité pris dans la solution et dans la membrane. Dans le cas général, ce terme inclut aussi les activités de l'eau. Dans les calculs, nous l'avons pris égal à 1 pour tracer la droite d'exclusion théorique apparaissant sur les figures (3) et (4).

- Pour nos deux membranes, quelle que soit la concentration de la solution, l'exclusion de l'électrolyte diminue dans l'ordre Li > Na > K > Cs; ce qui est en bon accord avec les résultats antérieurs de la littérature pour des membranes comparables (9) (21).

On interprète cet effet par des différences de charge apparente de la membrane ; quand l'ion compensateur a un volume hydraté important (cas du lithium), sa distance d'approche

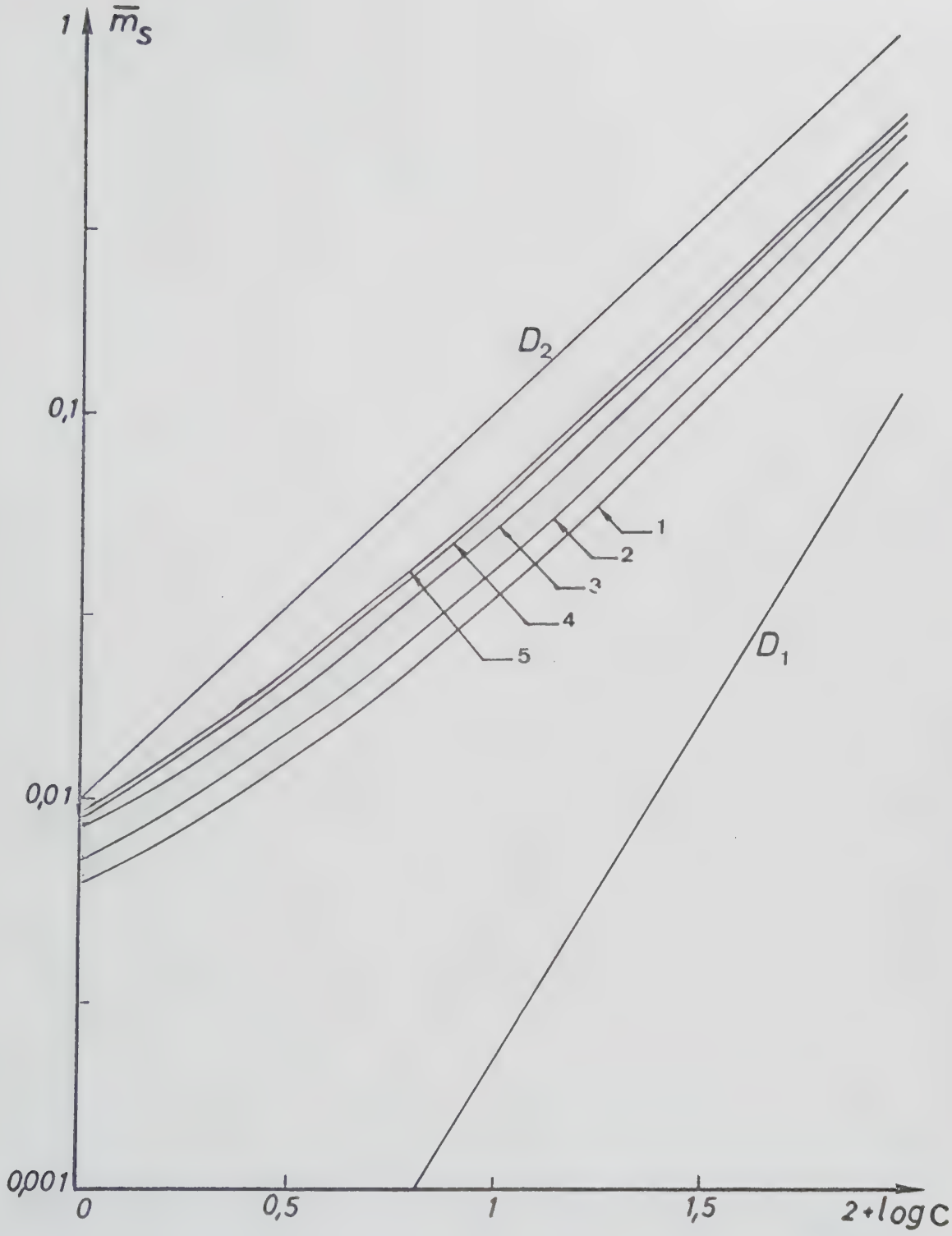


fig. 3 : Courbes d'exclusion de la membrane (I) à 25°C

1 : LiCl; **2**: NaCl; **3**: KCl; **4**: RbCl; **5**: CsCl;

D_1 : droite d'exclusion théorique. D_2: droite d'exclusion nulle .

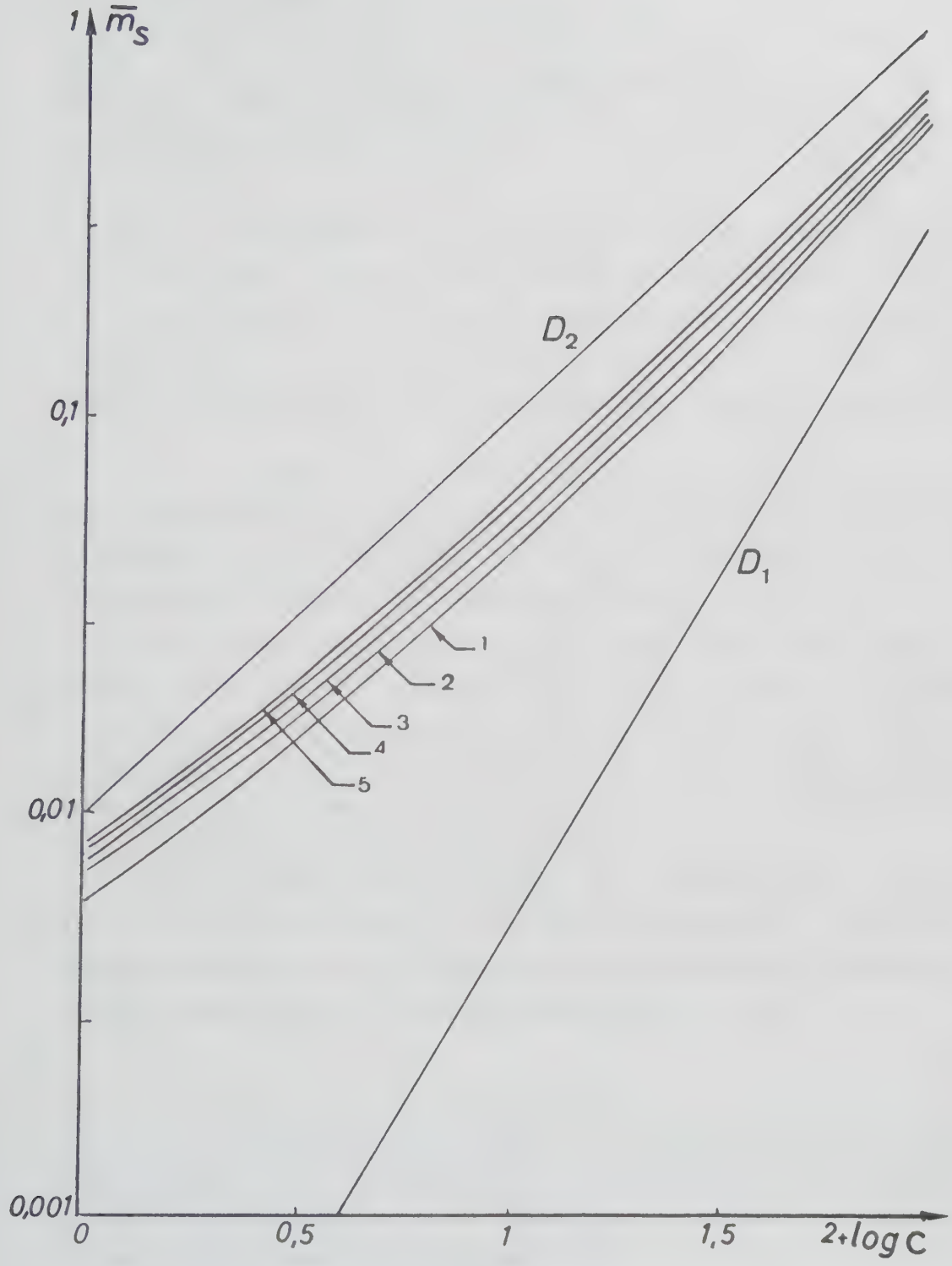


fig. 4 : courbes d'exclusion de la membrane (E) à 25°C.

1:LiCl; **2**: NaCl; **3**: KCl; **4**: RbCl; **5**: CsCl;

D_1 droite d'exclusion théorique . D_2 droite d'exclusion nulle.

aux groupes ionisables est grande et son interaction moyenne avec ces derniers faible .

Au contraire, le Césium compense mieux la charge fixe, dans ces conditions, la charge apparente de la membrane est plus faible que dans le cas du Lithium. On assiste donc à une exclusion plus faible.

- La membrane (I) exclut plus le sel que la membrane (E), ceci pour un ion compensateur et une concentration donnés.

Nous sommes ici en plein accord avec les prévisions de l'équation |1-19| ; en effet, la membrane (I) a une molalité en charge fixe $\bar{m}_X$ beaucoup plus importante que la membrane (E).

- Enfin, nos deux membranes excluent le sel beaucoup moins que ne le prévoit la théorie idéalisée, et en outre , l'exclusion est plus mauvaise aux faibles concentrations; ceci a déjà été noté par de nombreux auteurs.

Ils avancent plusieurs hypothèses pour expliquer cet effet, dont d'abord des difficultés de mesures qui rendent les résultats peu significatifs. Un autre facteur est l'hétérogénéité au niveau microscopique, la membrane étant constituée de zones très chargées qui excluent fortement et de zones non chargées qui ont une exclusion nulle (22).

Une dernière raison serait une augmentation importante de l'interaction charge fixe- ion compensateur aux faibles concentrations qui se traduirait par une diminution de la charge apparente et donc de l'exclusion (23).

-En ce qui concerne l'électroosmose, la pénétration de sel dans la membrane a une influence importante, et en règle générale, on peut dire que le nombre de transport d'eau diminue quand elle augmente.

Toutes les théories du transport d'eau, qu'il s'agisse du modèle capillaire (24) (25) ou du modèle à réseau (26), font intervenir la concentration en sel dans la membrane.

Cependant, cette influence est complexe, et il serait illusoire de vouloir faire des prévisions même qualitatives à partir de ces différents modèles.

Cependant,de façon simple,on peut dire que la pénétration importante d'électrolyte traduit la présence d'une charge apparente faible qui conduira donc à une convection peu importante ; de plus la pénétration du sel s'accompagne d'une diminution du transport d'eau due à l'hydratation des ions.

Dans ces conditions, pour une membrane et une concentration données, plus l'exclusion est importante, plus grand sera le flux électroosmotique. On doit donc s'attendre avec nos deux membranes à trouver des nombres de transport d'eau diminuant dans l'ordre Li > Na > K > Rb > Cs.

De plus, pour la membrane (I) et un ion donné, on devrait s'attendre à une forte dépendance du transport d'eau en fonction de la concentration, ce qui n'est pas le cas comme nous le verrons au prochain chapitre.

III. CONDUCTIBILITE DES MEMBRANES

1) Généralités. Définitions.

Dans les paragraphes précédents, nous avons décrit les équilibres de distribution d'eau et de sel entre la membrane et la solution.

Ici, nous nous intéressons aux conductibilités spécifiques qui nous renseignent sur les mobilités des différentes espèces dans la membrane ; ces mesures sont nécessaires pour calculer théoriquement les nombres de transport d'eau.

Si en première approximation, nous négligeons le terme convectif qui n'a qu'une faible contribution, nous pouvons exprimer la conductibilité spécifique de la membrane par la relation :

$$\bar{\chi} = F \sum_i z_i^2 \bar{c}_i \bar{u}_i \qquad |1\text{-}20|$$

où $\bar{\chi}$ est la conductibilité spécifique exprimée en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$

Z_i le nombre de charge de l'espèce i

$\bar{c}_i$ la concentration de i dans la membrane

$\bar{u}_i$ la mobilité de i dans la membrane.

L'électroneutralité dans la membrane impose :

$$|Z_1|\ \bar{c}_1 = |W|\ \bar{X} + |Z_2|\ \bar{c}_2 \qquad |1\text{-}21|$$

où $\bar{X}$ est la concentration en charge fixe.

Dans le cas qui nous intéresse d'un échangeur d'ions sulfonique en présence de chlorure alcalin, on a :

$$|Z_1| = |W| = |Z_2| = 1 \qquad |1\text{-}22|$$

Dans ces conditions, l'équation |1-20| s'écrit :

$$\bar{\chi} = F\left[\bar{u}_2\ \bar{c}_2 + \bar{u}_1\ (\bar{c}_2 + \bar{X})\right] \qquad |1\text{-}23|$$

Dans les solutions très diluées, la concentration du co-ion dans la membrane est très faible, et on peut écrire :

$$\bar{\chi}_{c \to 0} = F \cdot \bar{u}_1 \cdot \bar{X} \qquad |1\text{-}24|$$

L'expression |1-24| permet donc d'atteindre la valeur de la mobilité $\bar{u}_1$ des contre-ions dans la membrane, ceci en solution infiniment diluée.

2) Résultats et discussion.

Nous avons rassemblé les résultats des conductibilités spécifiques pour nos deux membranes dans les tableaux IV et V et sur les figures 5 et 6, où nous avons tracé la conductibilité de la membrane en fonction de celle de la solution.

$\bar{\chi}$ \ C	1 N	0,3 N	0,1 N	0,03 N	0,01 N
LiCl	4,1	2,8	2,12	1,68	1,52
NaCl	8,43	5,52	3,78	2,85	2,4
KCl	12,91	7,85	6,05	4,68	3,5
RbCl	17,28	11,15	8,42	6,03	5,55
CsCl	15,17	10,3	8,21	6,38	5,91

TABLEAU Iv

Conductibilité $\bar{\chi}$ de la membrane (I) en fonction de la concentration, en $\Omega^{-1}.cm^{-1} \times 10^{3}$.

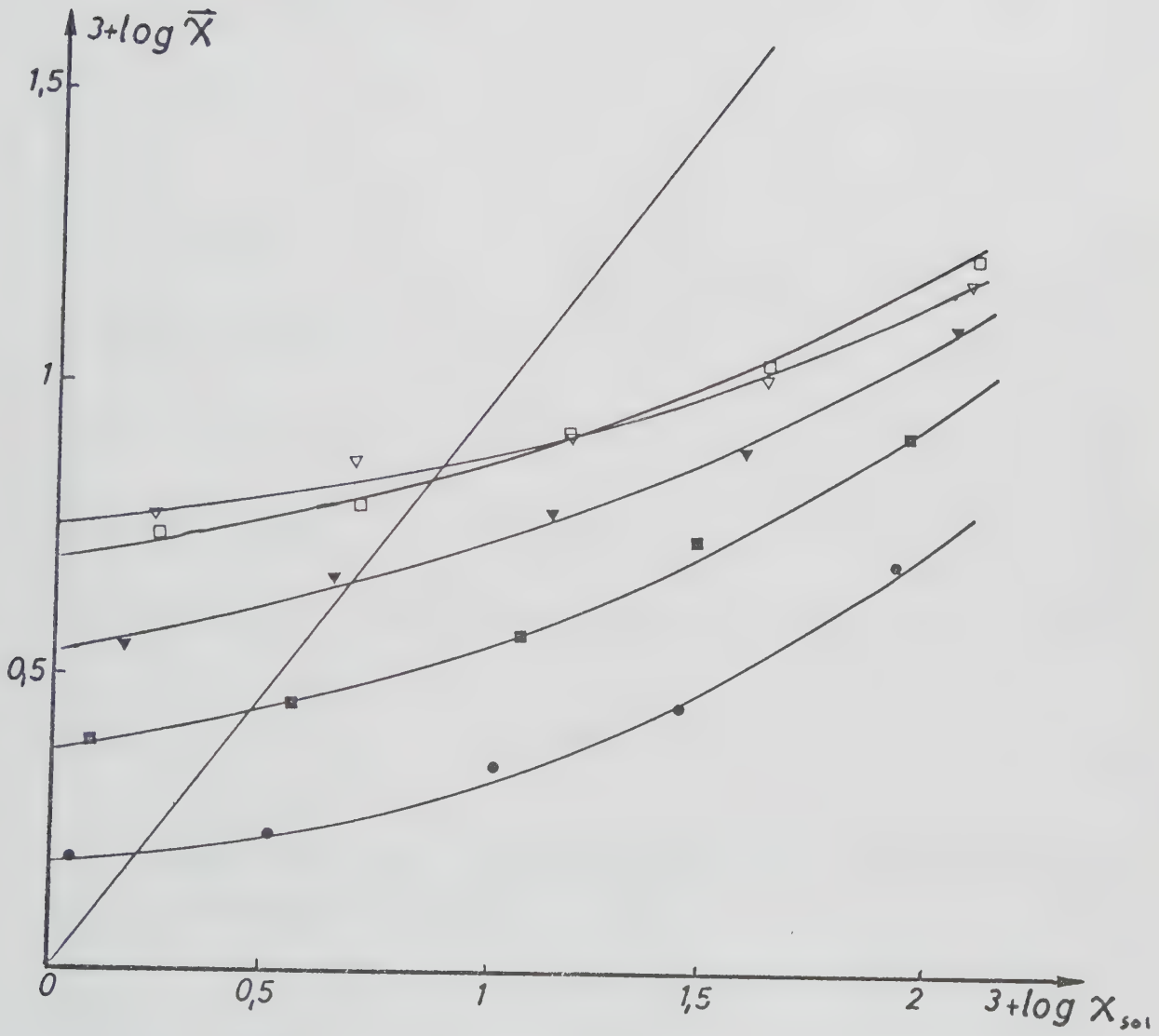


fig. 5 : Conductibilités de la membrane (I) à 25°C en fonction de la conductibilité spécifiques des solutions .
●: LiCl; ■:NaCl; ▼: KCl; □: RbCl; ▽: CsCl;

$\bar{\chi}$ \ C	1 N	0,3 N	0,1 N	0,03 N	0,01 N
Li Cl	11,2	8,35	7,3	6,5	6,12
Na Cl	13,3	10,6	9,9	9,7	9,65
K Cl	26,7	21,2	18,4	16,2	15,4
Rb Cl	27,8	21,4	18,6	16,9	15,5
Cs Cl	23,7	19,2	16,5	14,2	13,4

TABLEAU V

Conductibilité $\bar{\chi}$ de la membrane (E) en fonction de la concentration, en $\Omega^{-1}.\ cm^{-1} \times 10^{3}$.

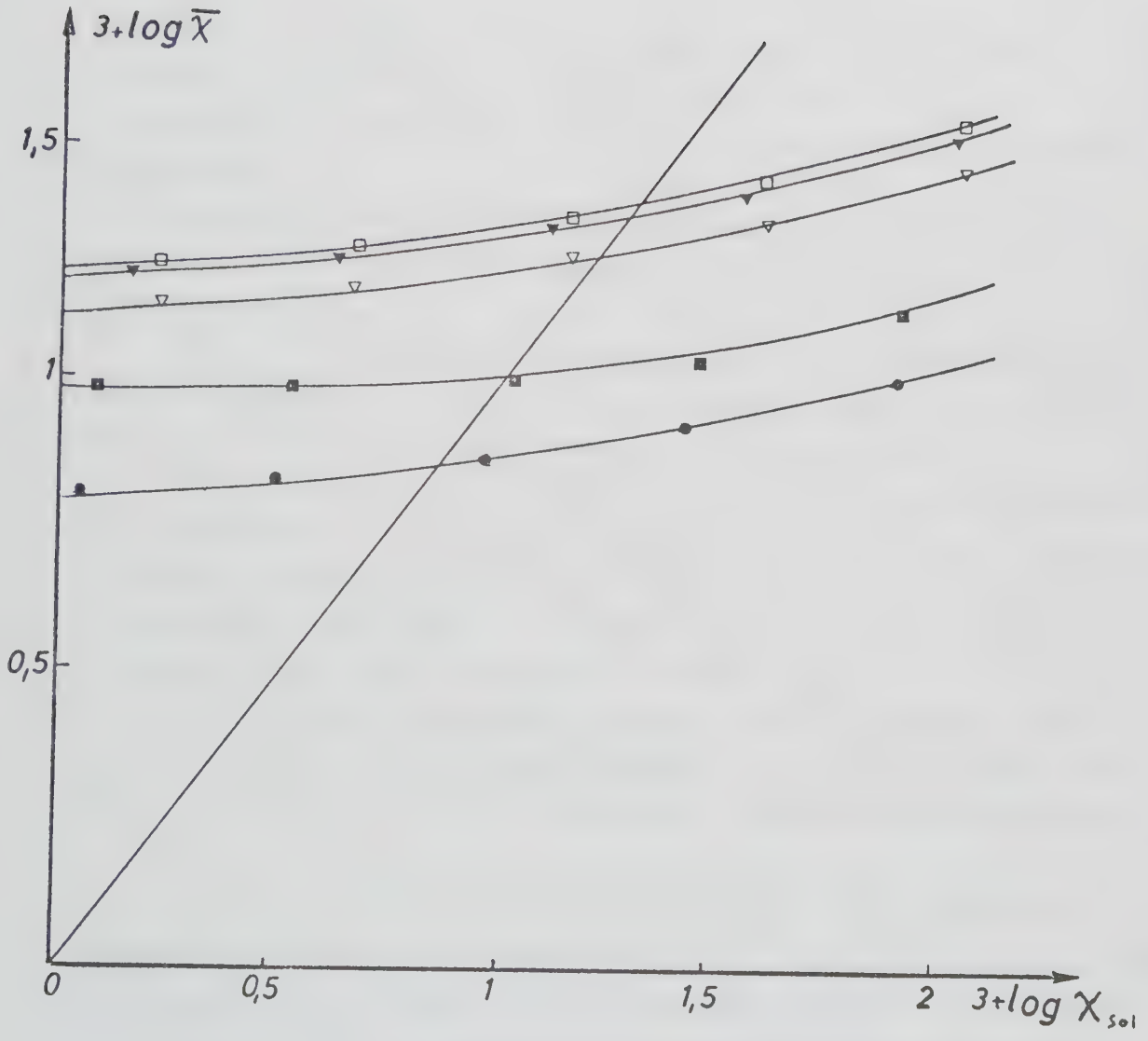


fig. 6 : Conductibilité de la membrane (E) à 25°C en fonction de la conductibilité spécifique des solutions .
●: LiCl; ■: NaCl; ▼: KCl; □RbCl; ▽: CsCl ;

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

- la conductibilité de la membrane (E), quels que soient l'ion compensateur et sa concentration, est toujours plus importante que celle de la membrane (I).

Ceci tient au fait que la membrane (E) gonfle fortement et a une exclusion plus faible que (I) pour une même concentration, ce qui entraîne une contribution des co-ions à la conduction plus importante dans (E) que dans (I).

- comme le montrent les figures 5 et 6, aux concentrations inférieures à 0,1N, les membranes sont plus conductrices que la solution et la conductibilité est sensiblement constante.

Dans ces conditions, l'exclusion est importante et le transport du courant est assuré principalement par les ions compensateurs.

Lorsqu'on augmente la concentration, la conductibilité varie fortement ; on attribue cet effet à une participation de la solution intramembranaire à la conduction.

Dans un échangeur d'ions, il y a toujours deux mécanismes. Le transport du courant est assuré d'une part, par les contre-ions au voisinage des charges fixes, ce qui correspond à la conductibilité propre de la membrane, et d'autre part, par l'électrolyte de la solution intersticielle.

La fraction du courant passant par la solution est d'autant plus importante que l'exclusion est plus faible, c'est-à-dire que la concentration de la solution extérieure est élevée.

- si nous examinons maintenant les valeurs de $\bar{\chi}_{c \to 0}$ (tableaux VI et VII), pour (E) et (I), la conductibilité dépend fortement de la nature de l'ion compensateur, ce qui traduit des interactions ion compensateur-charge fixe différentes.

En première approximation, plus la conductibilité est faible, plus l'interaction est importante.

TABLEAU VI

membrane (I)

	$\bar{\chi}_{C \rightarrow O}$	$\bar{U}_1$	U_1	$U/\bar{U}_1$
Li Cl	1,1	2,89	4,0	138,4
Na Cl	1,7	3,92	5,19	132
K Cl	2,6	5,18	7,6	147
Rb Cl	4,2	7,49	8,06	107
Cs Cl	4,8	7,40	8,01	108

$\bar{\chi}$: $\Omega^{-1}.cm^{-1} \times 10^3$

$\bar{U}_1$: $cm^2.V^{-1}.S^{-1} \times 10^6$ mobilité du contre-ion dans la membrane

U_1 : $cm^2.V^{-1}.S^{-1} \times 10^4$ mobilité du contre-ion en solution infiniment diluée .

TABLEAU VII

membrane (E)

	$\bar{\chi}_{C \rightarrow O}$	$\bar{U}_1$	U_1	$U_1/\bar{U}_1$
Li Cl	5,5	3,98	4,0	10,05
Na Cl	8,95	4,88	5,19	10,6
K Cl	14,1	6,89	7,61	11,04
Rb Cl	14,6	6,97	8,06	11,5
Cs Cl	12,1	5,69	8,01	14,1

$\bar{\chi}$: $\Omega^{-1}.cm^{-1} \times 10^3$

$\bar{U}_1$: $cm^2.V^{-1}.S^{-1} \times 10^5$

U_1 : $cm^2.V^{-1}.S^{-1} \times 10^4$

- d'après |1-24| , on peut calculer les mobilités des contre-ions dans la membrane lorsque la concentration de la solution d'équilibre tend vers zéro.

Nous avons porté dans les tableaux VI et VII les mobilités ainsi obtenues.

Pour les deux membranes, les mobilités des contre-ions sont de 10 à 150 fois plus petites qu'en solution infiniment diluée ; ce qui est en bon accord avec les résultats antérieurs de la littérature (27).

Pour la membrane (I), on retrouve l'ordre des mobilités en solution, alors que pour la membrane (E), on remarque des inversions entre K, Rb et Cs, ce qui est propre aux échangeurs fortement pontés. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux des gonflements que nous avons vus au paragraphe précédent .

WINGER (8) a montré qu'il existait une relation directe entre la mobilité des contre-ions et le nombre de transport d'eau des membranes échangeuses de cations.

Plus la mobilité des contre-ions dans la résine est faible, plus le nombre de transport d'eau associé à cet ion est important.

Suivant cette règle, on trouve les nombres de transport d'eau décroissants dans l'ordre :

. pour la membrane (E) :

$$Li > Na > Cs > K > Rb$$

. pour la membrane (I) :

$$Li > Na > K > Cs > Rb$$

Ces prévisions sont valables pour les faibles concentrations et il n'est pas possible ici d'extrapoler les résultats en fonction de la concentration de la solution extérieure.

Ces résultats concordent pour la membrane (I) avec ceux déduits du modèle simplifié de SPIEGLER, par contre, il n'en est pas de même dans le cas de la membrane (E) qui présente ici des inversions pour Rb, K et Cs.

Il est cependant logique de penser que ces dernières prévisions seront plus en accord avec la réalité, dans la mesure où nous avons basé le raisonnement à partir des mobilités qui caractérisent directement les interactions contre-ions - groupes échangeurs (f_{14}) que nous avions négligées précédemment en utilisant le modèle simplifié de SPIEGLER.

IV. PARTIE EXPERIMENTALE

1) Conditionnement des membranes :

Nous avons employé une technique développée au laboratoire.

Les membranes sont découpées à la dimension 5 x 5cm, avant de subir des cycles HCl O,1N , NaOH O,1N , d'une journée chacun sous agitation douce.

Il a été montré par ailleurs (28) (29) que pour les mesures en fonction de la température, il est nécessaire de traiter thermiquement les échantillons pour avoir des mesures reproductibles. Aussi, les membranes ont subi des cycles thermiques de 48 heures entre 25°C et 80°C.

Tous les cycles sontterminés sous la forme H, puis on passe à la forme ionique désirée par échange pendant 24 heures en présence de 100 ml de l'électrolyte MCl et deux à trois fois la capacité présumée en MOH.

Un lavage rapide enlève le plus gros de l'excès de base. Trois ou quatre lavages de 24 heures sous agitation avec 100 ml de l'électrolyte à la concentration désirée amènent les membranes à leur état d'utilisation.

On vérifie aussi que le pH est neutre.

Chaque membrane est conservée dans sa solution ionique d'équilibre; les concentrations que nous avons retenues sont O,01N , O,03N , O,1N , O,3N , 1N.

2) Détermination de la capacité d'échange.

Des échantillons de membranes sous forme Na sont équilibrés pendant plusieurs heures par 50 cm^3 de HCl O,1N titré. La membrane est retirée du flacon et placée dans de l'eau distillée pour éliminer l'acide absorbé par équilibre de DONNAN.

La solution d'élution et les eaux de lavage sont rassemblées, et on dose le nombre d'équivalent de H^+ restant. Le nombre d'équivalent de H^+ fixe ramené à la masse sèche de membrane est égal à la capacité d'échange de l'échantillon.

La mesure de la quantité d'eau présente dans la membrane permet de calculer la molalité en charge fixe dans la solution de gonflement.

3) Mesure du taux de gonflement.

Chaque échantillon préalablement équilibré dans chacune des solutions est sorti du flacon et essuyé rapidement pour éliminer la solution adhérant à sa surface, puis introduit dans un flacon taré. On obtient ainsi par pesée la masse m_g de la membrane gonflée.

Pour un opérateur entraîné, la masse m_g est obtenue à plus ou moins 1 mg.

Chaque échantillon est ensuite séché sous vide sur P_2O_5 pour déplacer l'équilibre. On poursuit l'opération jusqu'à l'obtention d'une masse constante. On mesure ainsi la masse sèche m_s de l'échantillon.

La précision des mesures est de 5%.

4) Mesure de la molalité en sel absorbé.

Les échantillons sous la forme sel à étudier sont mis en contact 24 heures avec 100 cm^3 de la solution HCl à la concentration souhaitée.

Lorsque l'équilibre est atteint, chaque échantillon est retiré de la solution et lavé rapidement à l'eau distillée pour éliminer la solution adhérant sur les parois.

On essuie rapidement avec du papier filtre et on plonge les membranes dans 50 cm^3 d'eau distillée pendant 24 heures pour que le sel ait le temps de diffuser.

Une partie aliquote de la solution est dosée conductimétriquement par du nitrate d'argent titré. On atteint ainsi la quantité Q_s de sel présente dans la solution.

Pour les membranes équilibrées avec des solutions concentrées, il est nécessaire de procéder à deux équilibres pour éluer complètement le sel présent dans la résine.

La quantité Q'_s du sel obtenue par le deuxième équilibre est additionnée à Q_s pour obtenir la quantité totale des co-ions dans la membrane.

En connaissant la teneur en eau de gonflement, on atteint la molalité $\bar{m}_s$ du sel dans la membrane.

$$\bar{m}_s = \frac{\sum Q_s}{m_g - m_s}$$

La précision pour les concentrations d'équilibre Q,1N , O,3N , 1N est de l'ordre de 3%. Pour les concentrations inférieures, les mesures sont moins précises et l'erreur atteint 6%.

5) Mesure des conductibilités des membranes.

Les mesures ont été effectuées selon une technique mise au point au laboratoire (28) (29) (figure 7). La méthode se classe dans la catégorie des mesures en courant alternatif avec contact membrane-électrode (30).

Les mesures consistent à déterminer la résistance d'un échantillon de géométrie connue.

La membrane est tendue sur un support portant deux électrodes en acier inoxydable dont la distance L est définie par construction.

Le porte-membrane est introduit dans une enceinte contenant la solution d'équilibrage à la température désirée (25°C).

Il est nécessaire de thermostater de façon efficace, les résistances étant fortement affectées par la température.

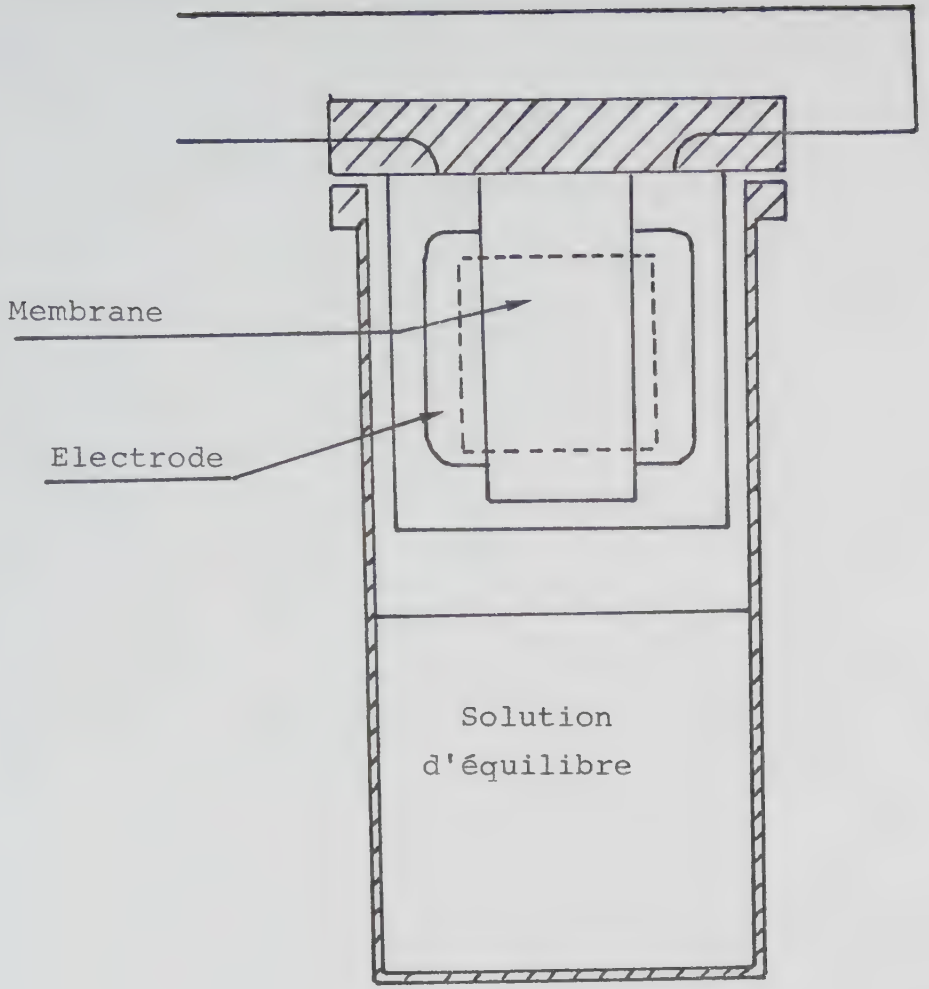
La membrane est maintenue en contact avec la solution à étudier pendant 12 heures, puis la cellule est retournée. On suit alors la résistance de l'échantillon en fonction du temps à l'aide d'un pont de mesure CD 01 TACUSSEL, qui permet d'éliminer la partie capacitive de l'impédance.

Les mesures ont été effectuées à 1000 Hz; pour les valeurs inférieures à 300 Hz, la résistance mesurée augmente quand on abaisse la fréquence.

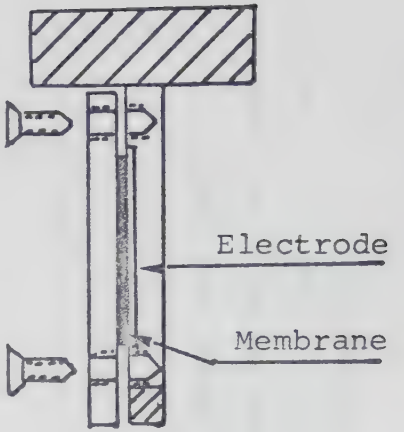
Les dimensions de l'échantillon sont mesurées en ce qui concerne l'épaisseur e à l'aide d'un palmer et la largeur l avec un calibre à coulisse.

La conductibilité est obtenue par la relation :

$$\bar{\chi} = \frac{L}{R\ e\ l} \qquad \text{avec } \bar{\chi} \text{ en } \Omega^{-1}.cm^{-1}$$



Cellule complète



Porte Membrane

fig. 7 : Cellule de mesure des conductibilités de membrane .

La principale cause d'erreur de ces mesures provient de la détermination des dimensions des échantillons, et tout particulièrement de l'épaisseur.

Dans ces conditions, l'erreur maximale est de 8%.

V. CONCLUSIONS.

Nous avons caractérisé nos membranes par des mesures d'absorption d'électrolyte et de conductibilité.

Les mesures faites à l'équilibre thermodynamique nous renseignent sur la composition des échantillons et conduisent aux molalités de chacune des espèces.

Les membranes (E) et (I) ont des capacités d'échange comparables, mais du fait de leur différence de structure ont une affinité pour l'eau très différente.

Les résultats du gonflement montrent que la membrane (E) est plus pontée que la membrane (I) qui gonfle cependant moins, car elle possède un réseau de soutien.

La pénétration du sel est plus importante dans (E) que dans (I) dans des conditions expérimentales identiques.

De plus, nos deux membranes excluent beaucoup moins que ne le prévoit la théorie de DONNAN, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature et laisse penser que le coefficient d'activité du sel dans la membrane est très différent de celui dans la solution.

A l'aide du modèle de SPIEGLER, nous avons calculé les nombres de transport d'eau maximaux que doivent présenter nos membranes aux faibles concentrations.

Pour nos deux membranes, t_{3M} doit diminuer lorsque le contre-ion est pris en descendant la colonne des alcalins.

Pour un même ion compensateur, la membrane (E) présente un nombre de transport d'eau deux fois et demi supérieur à celui de (I).

A l'aide des mesures des conductibilités des membranes, nous avons déterminé la mobilité du contre-ion lorsque la solution est très diluée.

Les mobilités ainsi calculées sont beaucoup plus élevées dans la membrane (E) que dans la membrane (I) montrant ainsi que l'interaction contre-ion - groupe échangeur est plus forte dans cette dernière.

A partir de ces valeurs, nous avons établi un ordre de variation des nombres de transport d'eau.

Pour la membrane (I), il est en accord avec les résultats déduits du modèle de SPIEGLER.

Par contre, pour (E), on assiste à une inversion entre les nombres de transport d'eau en présence de Rb, K, Cs. Ces dernières prévisions semblent plus réalistes car elles tiennent compte des interactions entre contre-ion et membrane et sont d'ailleurs confirmées par l'expérience.

BIBLIOGRAPHIE

(1) N. LAKSHMINARAYANAIAH "Transport Phenomena in Membranes". Academic Press, N.Y. (1972)

(2) D.K. HALE, Mc CAULEY, Trans. Farad. Soc., 57, 135 (1961)

(3) W.F. GRAYDON, R.J. STEWARD, J. Phys. Chem., 59, 86 (1955)

(4) J.H.B. GEORGE, W.D. POTTER, J. Elec. Chem. Soc. , 104, 111, (1957)

(5) J.H.B. GEORGE, R.A. COURANT, J. Phys. Chem., 71, 246, (1967)

(6) R.J. STEWART Ph. D., TORONTO (1955)

(7) Mc HARDY, P. MEARES, J. Colloid Interface Sc. 29, 116 (1969)

(8) A.G. WINGER, J. Phys. Chem., 60, 556 (1956)

(9) Y. PRIGENT, Thèse, ROUEN (1967)

(10) C. CALMON, Anal. Chem. 25, 490 (1953)

(11) F. HELLFERICH, "Ion Exchange", Mac Graw Hill, London (1962)

(12) V.I. GORSHOV, Y.U. KOROLEV, Fis. Khim, 40, 1878 (1966)

(13) H.P. GREGOR, J. Am. Chem. Soc., 73, 642 (1951)

(14) Y. ODA, T. YAWATAYA, Bull. Chem. Soc. Jap. 28, 263 (1955)

(15) " " " " " " 29, 673 (1956)

(16) " " " " " " 30, 213 (1957)

(17) W. DORST, A.J. STAVERMANN, Rec. Trav. Chim., 86, 61 (1967)

(18) N. LAKSHMINARAYANAIAH, J. Elec. Chem. Soc., 116 , 338 (1969)

(19) K.S. SPIEGLER, Trans. Farad. Soc., 54, 1408 (1958)

(20) A. KATCHALSKY et P. CURRAN "Non Equilibrium Thermodynamics in Biophysics" (1965)

(21) N. KRISHNASWAMY J. Phys. Chem., 59, 187 (1955)

(22) R. SCHLÖGL, B. STEIN, Z. elektrochem. 63, 241 (1959)

(23) J.S. MACKIE, P. MEARES, Proc. Roy. Soc., A 232, 111 (1956)

(24) Y. KOBATAKE, et M. FUJITA, J. Chem. Phys., 40, 2212 (1964)

(25) R.J. GROSS, F.J. OSTERLE, J. Chem. Phys. 49, 228 (1968)

(26) G.S. MANNING, J.Chem.Phys, 47, 3377 (1967)

(27) N.W. ROSENBERG, J.H.B. GEORGE, J. of Electrochem. Soc. 104, 111, 1967

(28) J.F. BOULOT, Thèse de 3° cycle, Paris (1972)

(29) V. TOBIANO, Thèse de 3° cycle, Paris (1972)

(30) K.S. SPIEGLER, C.D. CORYELL, J. Phys. Chem. 57, 687 (1953)

CHAPITRE II

MISE AU POINT D'UNE TECHNIQUE EXPERIMENTALE DE MESURE DE L'ELECTROOSMOSE.
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION ET DE LA TEMPERATURE SUR LES NOMBRES DE TRANSPORT D'EAU

PLAN

I. INTRODUCTION

II. RAPPEL DES METHODES DE MESURES DES FLUX ELECTROOSMOTIQUES

III. METHODE DE MESURE AUTOMATIQUE

a) Cellule de mesure
b) Circuit d'alimentation
c) Circuit de détection
d) Circuit d'amplification et d'enregistrement

IV. CALCUL DU NOMBRE DE TRANSPORT D'EAU

V. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) Influence de la densité de courant
2) Influence de la nature de l'ion
3) Influence de la température
4) Influence de la concentration de la solution

VI. CALCUL DU NOMBRE DE TRANSPORT D'EAU A TRAVERS UNE MEMBRANE ECHANGEUSE D'IONS

VII. CONCLUSIONS

a_y : Distance entre deux groupes chargés dans la membrane gonflée

a°_y : distance entre deux groupes chargés dans la membrane sèche

$\bar{C}_i$: concentration molaire de l'espèce i dans la membrane

$\bar{C}_s$: concentration molaire du sel dans la membrane

e : charge élémentaire

E^* : champ électrique dans le système C.G.S.

E : champ électrique dans le système S.I.

F : Faraday

I : densité de courant $A.cm^{-2}$

$(J_i)_c$: flux de l'espèce i par rapport à la cellule exprimé en $moles.cm^{-2}.s^{-1}$

$(J_i)_b$: flux de l'espèce i par rapport au barycentre exprimé en $moles.cm^{-2}.s^{-1}$

$(J_v)_c$: flux volumique par rapport à la cellule exprimé en $moles.cm^{-2}.s^{-1}$

K : paramètre d'écran de DEBYE-HÜCKEL

k : constante de BOLTZMANN

M_i : masse molaire de l'espèce i en gramme

m_g : masse de la membrane gonflée en gramme

m_s : masse de la membrane sèche en gramme

m_o : masse de l'eau de gonflement en gramme

N : nombre d'Avogadro

T : température

t_i : nombre de transport de l'espèce i

t_o : nombre de transport d'eau

t_{oA} : nombre de transport pratique

$t_{o(app)}$: nombre de transport d'eau apparent

T_g : taux de gonflement

U_b : vitesse barycentrique $cm.s^{-1}$

$\bar{V}_i$: volume molaire partiel de l'espèce i

V_D : vitesse de déroulement de l'enregistreur

V_E : d.d.p. aux bornes du potentiomètre

V_S : calibre de l'enregistreur

$\bar{V}_S$: volume molaire partiel du sel en cm^3

$\bar{V}_o$: volume molaire partiel de l'eau en cm^3

$\bar{V}_2$: volume molaire partiel du co-ion en cm^3

W : valeur algébrique de la charge de la membrane

X : capacité de la membrane

α : paramètre défini par l'équation |2-16|

ε : constante diélectrique

λ : paramètre défini par l'équation |2-15|

ρ_o : masse volumique de la solution de gonflement

ρ_s : masse volumique de la membrane sèche

ΔL : déplacement de l'enregistreur

Δt : temps nécessaire à une variation du volume ΔV

ΔV : variation de volume du compartiment récepteur

$\Delta \lambda$: longueur de l'enregistrement

η : viscosité dynamique

τ : diamètre intérieur du capillaire

χ : conductibilité de la membrane en $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$

O,1,2,S : eau, contre-ion, co-ion, sel

I. INTRODUCTION

Durant les quinze dernières années, un nombre important de mesures du nombre de transport d'eau à travers les membranes échangeuses d'ions ont été effectuées.

Les résultats sont obtenus avec différents dispositifs expérimentaux mais dans tous les cas, une agitation importante doit rendre négligable la polarisation : on considère ce but atteint lorsque le flux volumique est proportionnel à la densité de courant.

L'analyse des résultats de la littérature pour différentes membranes montre que le nombre de transport d'eau t_o est fonction de nombreux paramètres.

L'augmentation de la capacité des échantillons accroît la teneur en eau des membranes, et donc t_o ; ceci est confirmé par les résultats de HALE et coll. (26) et ODA (27).

La quantité d'eau transportée par électroosmose décroît quand la valence de l'ion compensateur augmente (25) (13) et peut même conduire à un t_o négatif. Cet effet a été noté par ROSENBERG (29) en utilisant le contre-ion Th^{4+} ; cet ion est si fortement absorbé par la membrane qu'il lui confère une sélectivité anionique.

En règle générale, on peut dire qur t_o décroît quand on augmente la température des solutions séparées par la membrane (4).

La diminution de t_o est attribuée à la pénétration d'électrolyte par équilibre de DONNAN qui diminue le nombre de transport électrique t_1 du contre-ion.

Plusieurs auteurs ont tenté de relier t_o à t_1 (27) (30).

Dans la grande majorité des cas, t_o est indépendant de la densité du courant (25) (4). Cependant, LAKSHMINARAYANAIAH (9), SUBRAMANYAN (28), GEORGE (13) trouvent une très nette

diminution de t_o qui tend vers une limite quand la densité de courant augmente, ceci pour des membranes en présence de solutions diluées de chlorures alcalins. L'explication la plus plausible de ce phénomène semble être l'influence de la polarisation à l'interface de la membrane qui a lieu malgré l'agitation des solutions.

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode de mesure automatique des flux électroosmotiques très faibles qui nous a permis de déterminer les nombres de transport d'eau de nos membranes (E) et (I) dans différentes conditions expérimentales.

Nous comparerons ensuite les résultats aux valeurs des nombres de transport d'eau déduits de la théorie de MANNING (23).

II. RAPPEL DES METHODES DE MESURE DES FLUX ELECTROOSMOTIQUES :

La mesure du transport d'eau en électrodialyse peut être obtenue par différentes méthodes :

a) en mesurant les variations de masse et de concentration des compartiments donneur et accepteur (1),(2),(3). Le gros inconvénient de la méthode réside dans la difficulté de prélèvement de toute la solution des compartiments . Par contre, les déformations possibles de la membrane n'apportent pas de perturbations comme c'est le cas dans la méthode "volumique".

b) en mesurant les variations de volumes des solutions baignant la membrane . De très nombreux auteurs ont adopté cette méthode en y apportant diverses variantes (4).

La cellule de mesure est constituée de deux compartiments, séparés par une membrane et surmontés par des capillaires calibrés .

Les variations de volumes des solutions de chacun des compartiments sont mesurées à l'aide d'un cathétomètre en suivant le déplacement du ménisque dans les capillaires .

D'autres méthodes permettent de suivre les variations de volume . SOSIPATROV et coll. (5) mesurent la capacité d'un condensateur dont le diélectrique est constitué par de l'alcool isoamylique et de l'air . La cellule de mesure est reliée au condensateur par un tube en U et les variations de volume entrainent une modification de capacité . Cette méthode nécessite un appareillage construit spécialement et l'utilisation d'un diélectrique insoluble dans le milieu

étudié, de faible volatilité, et de constante diélectrique élevée .

TEORELL, BARY et HOPE ont décrit succinctement (6)(7) une méthode de mesure des variations de volume en utilisant un système photoélectrique. Un tube en U reliant les deux compartiments est rempli partiellement avec un liquide dense, non miscible à l'eau et coloré. L'intensité lumineuse reçue par la cellule photoélectrique est fonction du niveau du liquide coloré . A l'aide d'une courbe d'étalonnage, ils sont à même de déterminer les variations de volume dans la cellule de travail.

Par l'emploi d'une photo-résistance, nous avons développé une technique qui permet de suivre et d'enregistrer le flux électroosmotique dans une cellule de mesure ou éventuellement dans un électrodialyseur .

III. METHODE DE MESURE AUTOMATIQUE

L'appareillage utilisé pour ces mesures est représenté sur la figure 1 ; il est constitué de plusieurs parties distinctes :

a) la cellule de mesure :

Elle se compose de deux demi-cellules identiques séparées par la membrane à étudier . Un jeu de caches placés de part et d'autre de la membrane permet de modifier à volonté la surface utile de celle-ci, l'étanchéité étant assurée par deux joints plats en caoutchouc . Avec ce montage, il est inutile d'utiliser les grilles pour maintenir la membrane de faible surface .

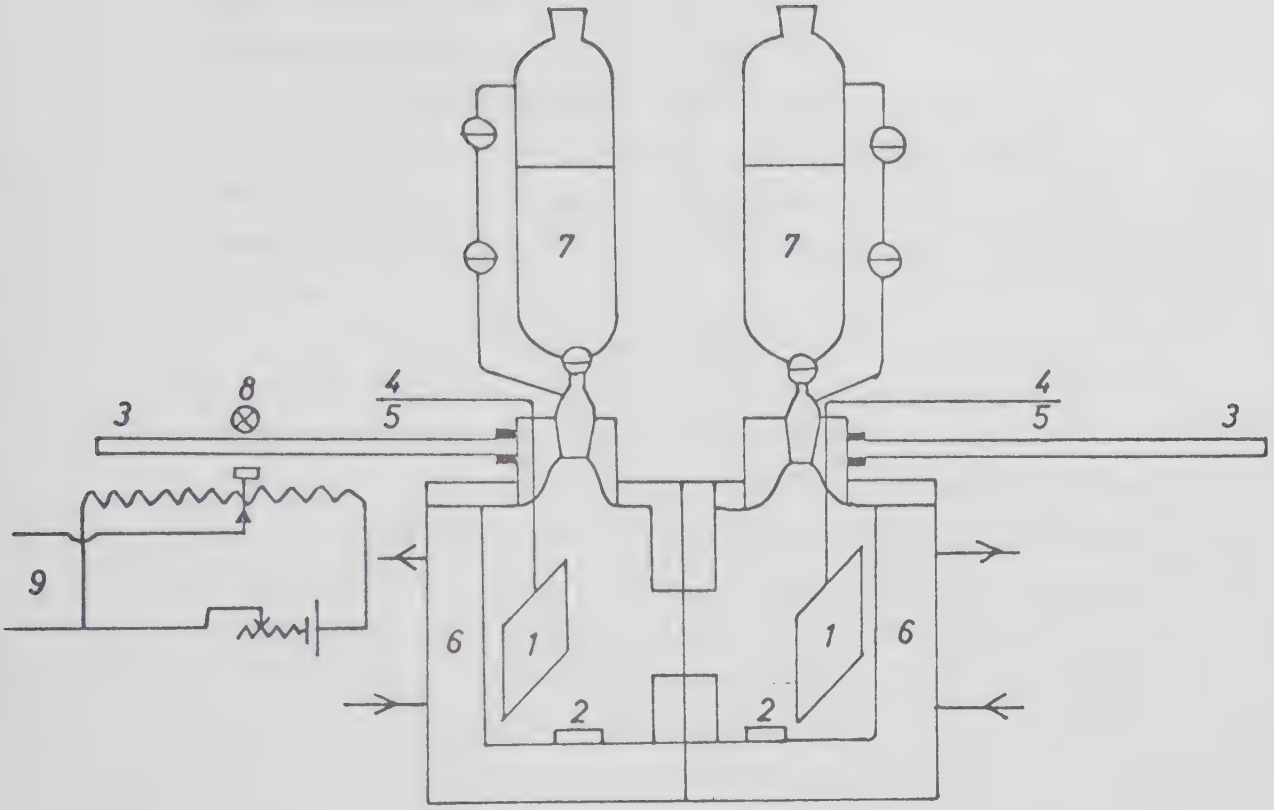


Fig. 1 : Appareillage pour la mesure du flux électroosmotique .

1) électrodes d'Ag/AgCl
2) barreaux magnétiques
3) capillaires
4) inverseur
5) alimentation stabilisée Tacussel CGR 250-50
6) jaquette de thermostatation
7) ampoules de remplissage
8) système photoélectrique permettant de suivre le déplacement du ménisque
9) sortie vers enregistreur ou système d'acquisition et de traitement de données .

Les deux cellules sont fermées par deux bouchons sur lesquels sont fixés à la fois, les capillaires, les électrodes de travail et les ampoules de remplissage .

Les bouchons sont à base conique pour permettre une remontée complète des bulles lors du remplissage, et, pendant les mesures à température élevée, le départ des gaz dissous dans la solution étudiée .

Les électrodes sont constituées de plaques d'argent recouvertes de chlorure d'argent par électrolyse suivant les techniques habituelles (8).

Les ampoules de remplissage sont fixées sur les bouchons par des embouts coniques graissés afin d'éviter toute fuite. Un petit tube de caoutchouc placé entre les deux robinets latéraux permet de déplacer la position du ménisque dans les capillaires, par serrage avec une pince de Mohr .

Les capillaires sont fixés horizontalement sur les cellules par des rodages coniques . Leur diamètre peut varier suivant l'expérience, mais dans notre cas, il est de 2,5 mm à 0,01 mm près .

L'agitation des solutions est assurée par des barreaux magnétiques tournant à une vitesse supérieure à 300 tours par minute . Dans ces conditions, la solution peut être considéré comme homogène du point de vue des concentrations et de la température .

La cellule est entourée d'une jaquette extérieure dans laquelle circule le liquide de thermostatation, dont la température est régulée au 5/10 è de degré .

b) Le circuit d'alimentation :

Le courant débité dans la cellule est produit par une source d'intensité régulée travaillant dans la gamme 0,8 - 250 mA.

Les électrodes sont alternativement anode ou cathode. La commutation est assurée par un minuteur qui permet la bascule d'un inverseur pour des temps prédéterminés variant de une à douze minutes. Cette opération a pour but de travailler au voisinage immédiat de la concentration initiale des solutions de remplissage.

c) Le circuit de détection :

La position du ménisque dans le capillaire de mesure est repérée par une cellule photoélectrique éclairée par une petite lampe. Lors du déplacement du ménisque, le faisceau optique est dévié, et la cellule photoélectrique effectue un mouvement latéral pour retrouver un éclairage maximal (Suiveur de niveau SN 25 SEFRAM).

Ce système de détection est toutefois délicat avec des capillaires très fins ; pour l'améliorer, il faut utiliser des photodiodes beaucoup plus sensibles. La cellule photoélectrique est reliée, mécaniquement au curseur d'un potentiomètre . Un système pile-rhéostat permet de maintenir en permanence une valeur de un volt (V_E) aux bornes extrêmes du bobinage .

d) Le circuit d'amplification et d'enregistrement :

La tension recueillie aux bornes du potentiomètre est envoyée à l'enregistreur travaillant dans une des gammes (V_S) 10,25, 50 mV suivant le cas, ce qui permet de multiplier fictivement le déplacement du ménisque par 100, 40, 20.

La vitesse de déplacement du papier (V_D) est choisie pour obtenir des droites dont les pentes sont facilement mesurables, figure 2.

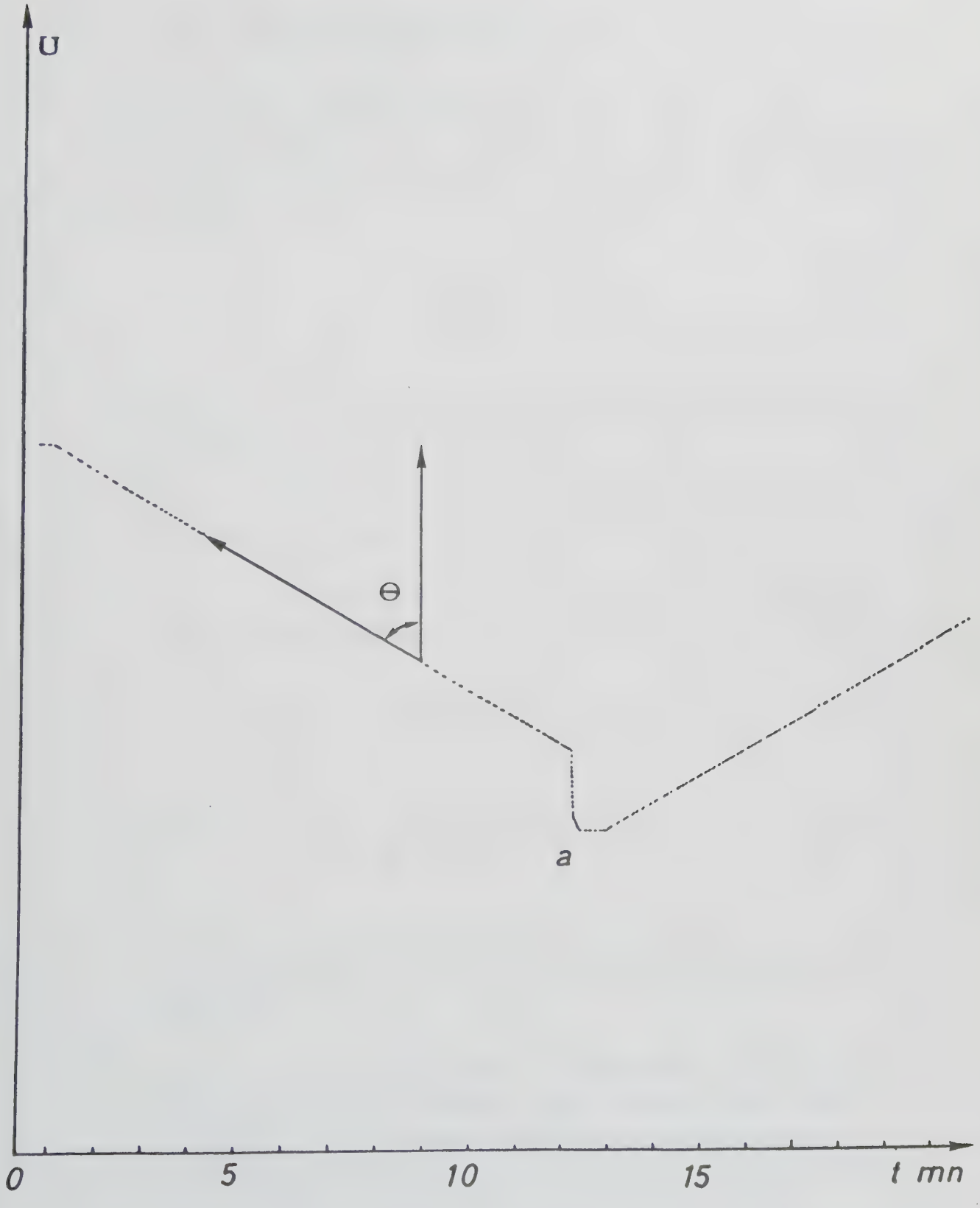


fig. 2 : exemple d'enregistrement de la position du ménisque en fonction du temps .

a- Le décrochage est du à la déformation de la membrane lors de l'inversion du sens du courant électrique.

IV. CALCUL DU NOMBRE DE TRANSPORT D'EAU

Le nombre de transport d'eau t_o est le nombre de moles d'eau transportées par un Faraday de courant . Nous utiliserons ici un nombre de transport pratique défini par l'équation :

$$t_{oA} = \frac{\Delta V \; F}{\bar{V}_o \; I \Delta t}$$

ΔV est la variation de volume du compartiment récepteur pendant le temps Δt.

$\bar{V}_o$ le volume molaire partiel de l'eau

I l'intensité

Il est facile d'exprimer t_{oA} en fonction des caractéristiques du système utilisé, on obtient :

$$t_{oA} = \frac{K}{I \; tg \; \theta}$$

avec $$K = \frac{\tau^2 \; \Pi \; V_S \; V_D \; F}{\bar{V}_o \; 4 \; V_E}$$

τ est le diamètre du capillaire utilisé ,
les autres termes ont été définis au paragraphe précédent .

La seule mesure à effectuer est donc la détermination de l'angle θ des courbes avec l'horizontale ; on peut aussi réaliser automatiquement la mesure de la pente en utilisant un tachymètre ou en injectant la tension recueillie aux bornes du potentiomètre dans un système d'acquisition et de traitement

de données. Dans ce cas, le calcul du nombre de transport d'eau est obtenu directement .

Le nombre de transport vrai t_o est obtenu par la relation suivante (9)

$$t_o = t_{oA} - t_1 \frac{\bar{V}_S}{\bar{V}_o} + \left(\frac{\bar{V}_{AgCl} - \bar{V}_{Ag}}{\bar{V}_o} \right)$$

le deuxième terme du membre de droite représente la contribution du sel au flux volumique et le troisième la variation de volume des électrodes . Nous donnons dans le tableau I les valeurs à 25 °C des volumes molaires partiels des différents sels étudiés .

Erreur sur la détermination de t_o

Le calcul d'erreur nous montre que l'erreur commise sur t_o sera fonction de l'angle θ, soit :

$$\frac{\Delta t_o}{t_o} = 0{,}045 + \frac{1 + tg^2\,\theta}{tg\,\theta} \cdot \frac{2\pi}{360} \cdot \Delta\theta$$

Le premier terme du membre de droite correspond à l'erreur commise sur les mesures de I, V_S, V_D, τ , V_E.

L'erreur sur le deuxième terme est donc variable avec l'angle mesuré. La valeur minimum est atteinte théoriquement pour un angle de 45° si $\Delta\theta$ est constant .

Nous avons constaté expérimentalement que $\Delta\theta$ varie aussi suivant l'angle. En effet, les mesures des angles deviennent moins précises aux environs de 45°, ce qui correspond à des flux très faibles, et donc à un déplacement irrégulier du ménisque .

Nous pouvons estimer l'erreur sur la mesure

C	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	HCl
0,01 N	17,14	16,61	26,75	32,09	39,36	18,28
0,03 N	17,25	16,77	26,92	32,25	39,52	18,34
0,1 N	17,47	17,08	27,25	32,57	39,83	18,46
0,3N	17,81	17,57	27,79	33,08	40,33	18,65
1 N	18,48	18,55	28,84	34,08	41,32	19,03

TABLEAU I

Volumes molaires partiels calculés à 25°C pour différentes concentrations (31)

de l'angle de 0,1° aux alentours de 15° et de 0,3° à 0,4° aux environs de 45° .

L'erreur théorique maximum pour des angles voisins de 45° vaut donc en prenant $\Delta\theta = 0,5°$:

$$\frac{\Delta t_o}{t_o} = 0,045 + 0,015 = 0,06 \text{ soit } 6\%$$

En fait, la reproductibilité des expériences est supérieure à 3%.

V. RESULTATS EXPERIMENTAUX

De nombreux auteurs ont étudié les différents facteurs modifiant le flux électroosmotique . Toutefois, l'influence de la température n'a retenu l'attention que de peu d'entre eux. Les principales conclusions ont été rassemblées par LAKSHMINARAIANAIAH (4) .

Les deux membranes utilisées ici ont des caractéristiques assez dissemblables , la première (I) est d'origine commerciale, l'autre (E) a été obtenue par chlorosulfonation, puis hydrolyse d'un film de polyéthylène (10) . Les différents échantillons utilisés ont subi au préalable des cycles de variation de concentration et des cycles de traitement thermique (entre 20 et 80°C), ce qui assure une meilleure reproductibilité des mesures aux différentes températures (11) (12). Nous avons appliqué notre méthode à la détermination des nombres de transport d'eau de ces membranes en présence de chlorures alcalins .

Les résultats présentés dans les tableaux II à X et les figures 4 et 5 sont des moyennes obtenues pour des expériences répétées une vingtaine de fois, avec différents échantillons et à différentes densités de courant .

TABLEAU II : Nombre de transport d'eau de la membrane E en présence de chlorure de lithium à différentes concentrations et températures .

C \ t	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C	80°C
1 N	$14,4_9$	$14,6_2$	$14,9_6$	15,2	$14,6_9$	$15,3_6$
0,3 N	22,6	$22,5_4$	$22,7_4$	$23,0_4$	$23,1_6$	23,2
0,1 N	$28,3_3$	$29,3_4$	$30,3_2$	$31,6_0$	32,8	32,2
0,03 N	$30,7_1$	$31,0_5$	$31,7_1$	$32,5_5$	$32,6_9$	$32,7_6$
0,01 N	$31,3_2$	$32,2_1$	$32,0_3$	$31,3_3$	$32,6_9$	$33,0_1$

TABLEAU III : Nombre de transport d'eau de la membrane E en présence de chlorure de sodium à différentes concentrations et températures .

C \ t	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C	80°C
1 N	8,4	8,5	$8,6_8$	8,72	9	8,65
0,3 N	$15,0_3$	$15,5_2$	15,3	$15,2_8$	15,1	$15,3_9$
0,1 N	18,3	$18,7_1$	18,8	$17,7_8$	18,5	$19,0_8$
0,03 N	$21,4_6$	$21,3_3$	$20,9_6$	21,0	21,8	22,1
0,01 N	22,4	$22,4_5$	$22,9_2$	22,8	$22,9_6$	$23,0_3$

TABLEAU VI : Nombre de transport d'eau de la membrane E en présence de chlorure de cesium à différentes concentrations et températures .

C \ t	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C	80°C
1 N	$7,7_2$	$7,7_7$	$7,8_1$	$7,8_3$	$7,9_2$	$7,9_9$
0,3 N	$10,7_8$	$10,8_2$	$10,9_6$	$10,9_1$	$11,0_1$	$11,1_2$
0,1 N	$12,1_6$	$12,2_2$	$12,3_4$	$12,3_3$	$12,4_1$	$12,4_3$
0,03 N	$12,5_7$	$12,5_0$	$12,6_4$	$12,7_2$	$12,8_2$	$12,9_4$
0,01 N	$13,2_1$	$13,1_3$	$13,3_8$	$13,4_5$	$13,6_1$	14,1

TABLEAU VII : Nombre de transport d'eau de la membrane I en présence de chlorure de lithium à différentes concentrations et températures .

C \ t	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C
1 N	10.8_8	10.8_8	11.0_5	11.1	10.8_3
0.3 N	12.2_4	12.3_1	12.3_9	12.3_2	12.7_4
0.1 N	13.0_8	12.8_3	13.2_1	13.7_1	13,8
0.03 N	13.4_8	13.9	14.2_1	14.6_5	14.8_7
0.01 N	13.4_2	13.5_2	14.1_4	14.5_2	14.6_7

TABLEAU VIII : Nombre de transport d'eau de la membrane I en présence de chlorure de sodium à différentes concentrations et températures .

C \ t	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C
1 N	8.1_2	8.0_6	8.0_9	8.2_7	8.3
0.3 N	8.1_4	8.2_8	8.2_4	8.4_4	8.5_2
0.1 N	8.2_4	8.3	8.2_3	8.4_3	8.9
0.03 N	8.1_7	8.0_7	8.3_8	8.5_3	8.7_5
0.01 N	8.4	8.6_4	8.7_2	8.7_8	8.7_2

TABLEAU IX : Nombre de transport d'eau de la membrane I en présence de chlorure de potassium à différentes concentrations et températures .

C \ t	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C
1 N	6.7_5	6.9	6.9_7	7.2_5	7.4_5
0.3 N	6.7_7	6.8	7.1_4	7.2_2	7.6
0.1 N	6.5_8	6.8_9	7.0_1	7.1_3	7.7_9
0.03 N	6.6_5	6.6_5	7.0	7.3	7.7_9
0.01 N	6.8	6.8_2	7.0	7.2_8	7.4_6

TABLEAU X : Nombre de transport d'eau de la membrane I en présence d'acide chlorhydrique à différentes concentrations et températures .

C \ t	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C
1 N	2.1	2.2	2.3_8	2.4_7	2.5_4
0.3 N	2.1_6	2.1_4	2.3	2.5	2.5_6
0.1 N	2.2_7	2.3	2.3_2	2.5_7	2.6_1
0.03 N	2.1_2	2.2_8	2.4	2.4_8	2.6_3
0.01 N	2.2	2.3_4	2.4_6	2.6_3	2.7

1) Influence de la densité de courant

Nous avons vérifié que la densité de courant n'avait pas d'effet sur les nombres de transport d'eau dans le domaine étudié, (5 à 50 mA/cm^2 pour des solutions 0,3 N et 1 N et 5 à 20 mA/cm^2 pour les autres) dès lors qu'on impose une agitation suffisante . Dans notre cas, la vitesse de rotation des moteurs est de 300 $T.mn^{-1}$.

Pour des expériences faites en convection naturelle (absence de toute agitation), on note une dépendance sensible de t_o avec I, (figure 3). Le nombre de transport d'eau augmente de façon très nette quand la densité de courant diminue; pour les fortes valeurs de I, on tend vers un palier qui est inférieur à t_o obtenu en présence d'agitation . Nous attribuons ces effets à la modification des couches de polarisation pendant l'expérience. Cet effet sera analysé en détail dans les chapitres suivants .

2) Influence de la nature de l'ion

Les nombres de transport d'eau de la membrane (I) diminuent dans l'ordre Li > Na > K > H . Avec la membrane (E), l'ordre de variation est Li > Na > Cs $\simeq$ Rb > K, tout au moins aux concentrations inférieures à 0,1 N . On remarque aussi que les trois derniers ions ont un comportement semblable et que les nombres de transport d'eau sont très peu différents . On peut noter de plus que pour l'ion Cs^+ le nombre de transport d'eau est toujours supérieur à celui de l'ion Rb^+ . Cet effet a déjà été noté (4) pour diverses membranes cationiques très différentes. Cependant, les auteurs ne donnent des résultats que pour des concentrations faibles, généralement 0,01 N.

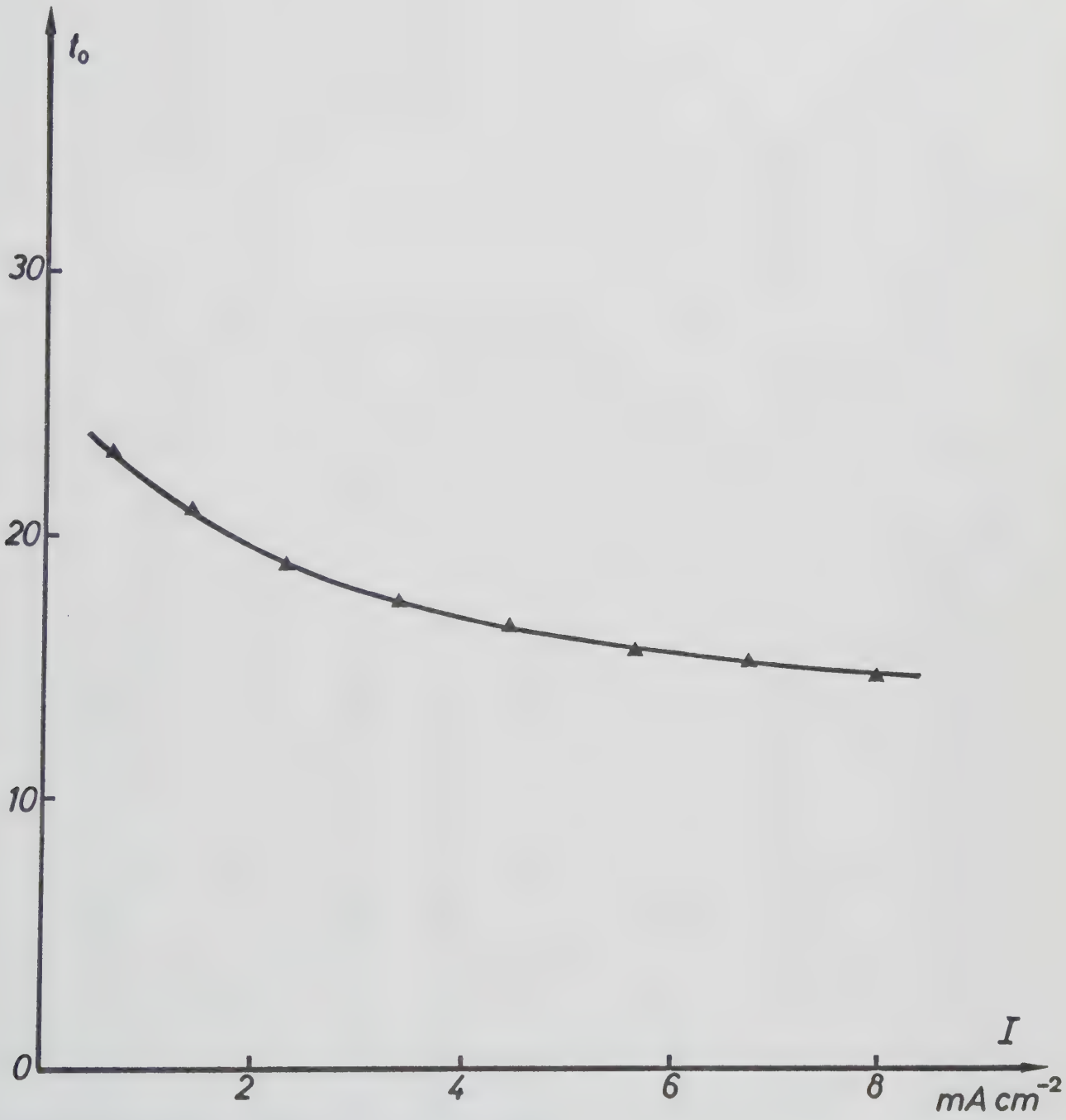


fig. 3 : variation du nombre de transport d'eau mesuré en fonction de la densité de courant pour les expériences faites en convection naturelle avec la membrane (E) et NaCl 0,1 N.

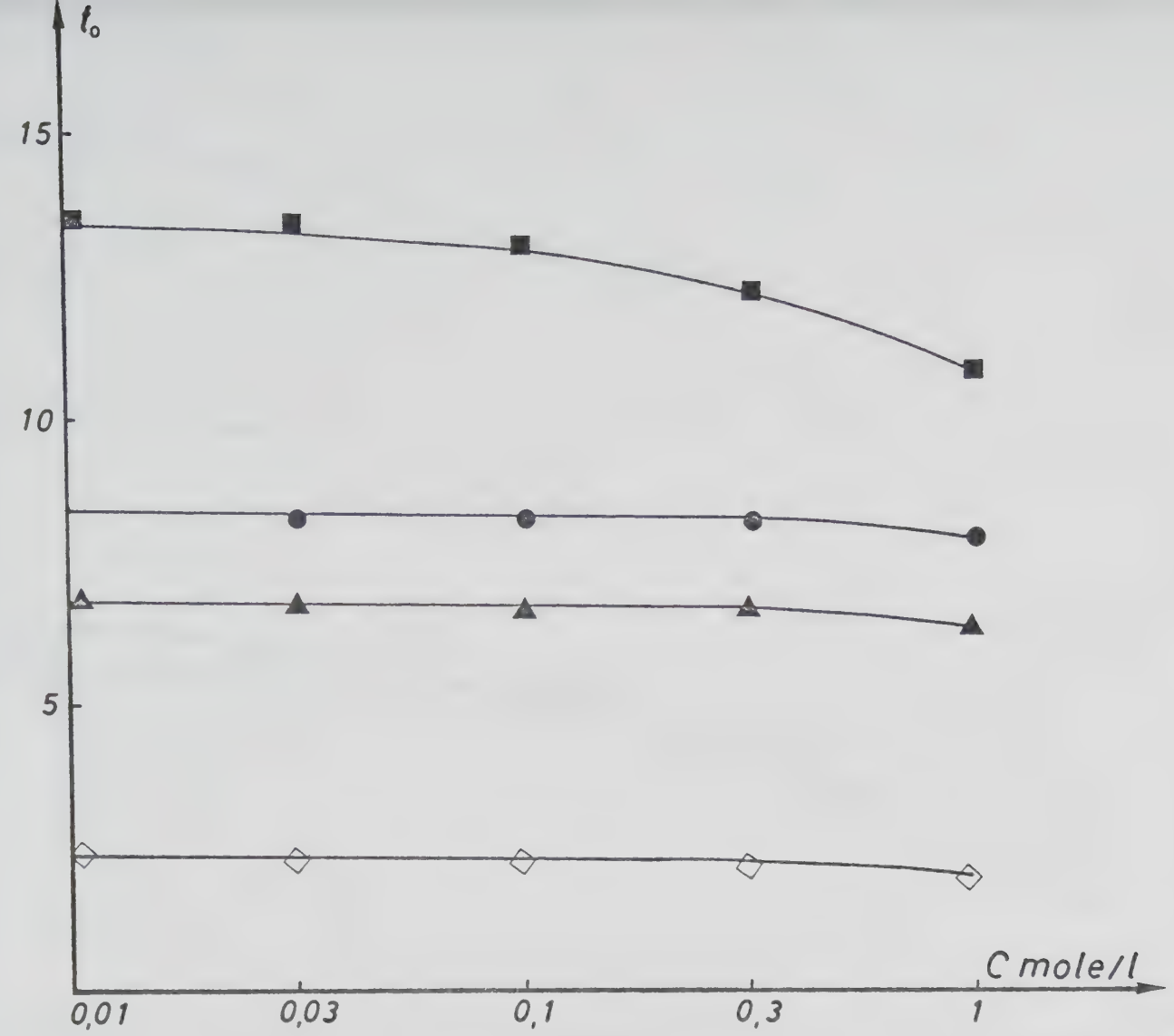


fig. 4 : variation du nombre de transport d'eau en fonction de la concentration des solutions pour la membrane (I) à 25°C.

■: LiCl; ●: NaCl; ▲: KCl; ◇: HCl ;

Une explication qualitative de l'influence des ions de la série des alcalins sur les nombres de transport d'eau peut être donnée par analogie avec leur comportement vis-à-vis des polyélectrolytes forts .

Plus l'ion hydraté est gros (cas du lithium) plus sa distance d'approche aux charges fixes du polyion est grande ; cet ion a peu de facilité pour compenser les charges portées par la matrice . La charge effective du polyion est donc élevée . Il en résulte dans le cas d'un polyélectrolyte soluble un Pk_a et une viscosité élevés et pour des résines ou membranes échangeuses d'ions un gonflement important. Ces effets diminuent lorsqu'on passe du lithium au césium.

Dans une membrane échangeuse d'ions, la solution de gonflement porte une charge opposée à celle de la matrice pour respecter l'électroneutralité du système. On peut admettre en première approximation que plus cette charge est élevée, plus l'électroconvection sera importante, ceci justifiant l'observation d'un nombre de transport d'eau décroissant du lithium au césium.

Néanmoins, il faut souligner que le paramètre influençant l'électroconvection n'est pas la charge mais la densité volumique de charge de la solution comme le montre l'équation de NAVIER - STOKES. Or, sachant que la membrane gonfle plus dans le cas du lithium que dans celui du césium, il est difficile de prévoir dans quel sens varie la densité volumique de charge .

Notons pour terminer qu'une partie de l'eau est transportée sous forme d'eau d'hydratation des ions; par conséquent, on peut admettre que cette contribution est plus importante pour les alcalins du haut de la colonne .

3) Influence de la température

Comme on peut le voir sur les tableaux II à X et sur la figure 6, dans la région 25°- 80°C, l'augmentation de température accroit le nombre de transport d'eau quel que soit l'ion compensateur . Par contre, GEORGE et COURANT (13) utilisant la membrane NEPTON CR 61 trouvent une faible diminution entre 10°C et 40°C . M. HARDY et MEARES avec la membrane ZEO-KARB 315 ne trouvent pas de variation significative de t_o entre 15° et 35°C .

Il faut surtout noter dans notre cas, que les variations sont faibles (de l'ordre de 0,1% par degré), alors que la diminution de la viscosité du milieu ainsi que la déshydratation des ions (19) pouvaient laisser prévoir des modifications plus importantes . La conductivité des membranes est aussi fortement affectée par la température,de l'ordre de 2% par degré . Les variations des différents paramètres doivent donc se compenser.

4) Influence de la concentration de la solution

Sur les figures 4 et 5, nous avons tracé le nombre de transport d'eau en fonction du logarithme de la concentration de la solution d'électrolyte .

Pour la membrane (E), dans tous les cas, le nombre de transport d'eau diminue quand la concentration augmente . L'effet est d'autant plus marqué que l'ion compensateur "draine" plus de solvant . Pour Na^+ par exemple, t_o passe de 22,3 à 8,4 dans le domaine 0,01 à 1 N, c'est-à-dire du simple au tiers.

Par contre, dans le cas de la membrane (I), les nombres de transport d'eau pour les ions Na^+ et K^+ sont beaucoup plus faibles, aussi l'influence de la concentration est pratiquement comprise dans l'erreur expérimentale .

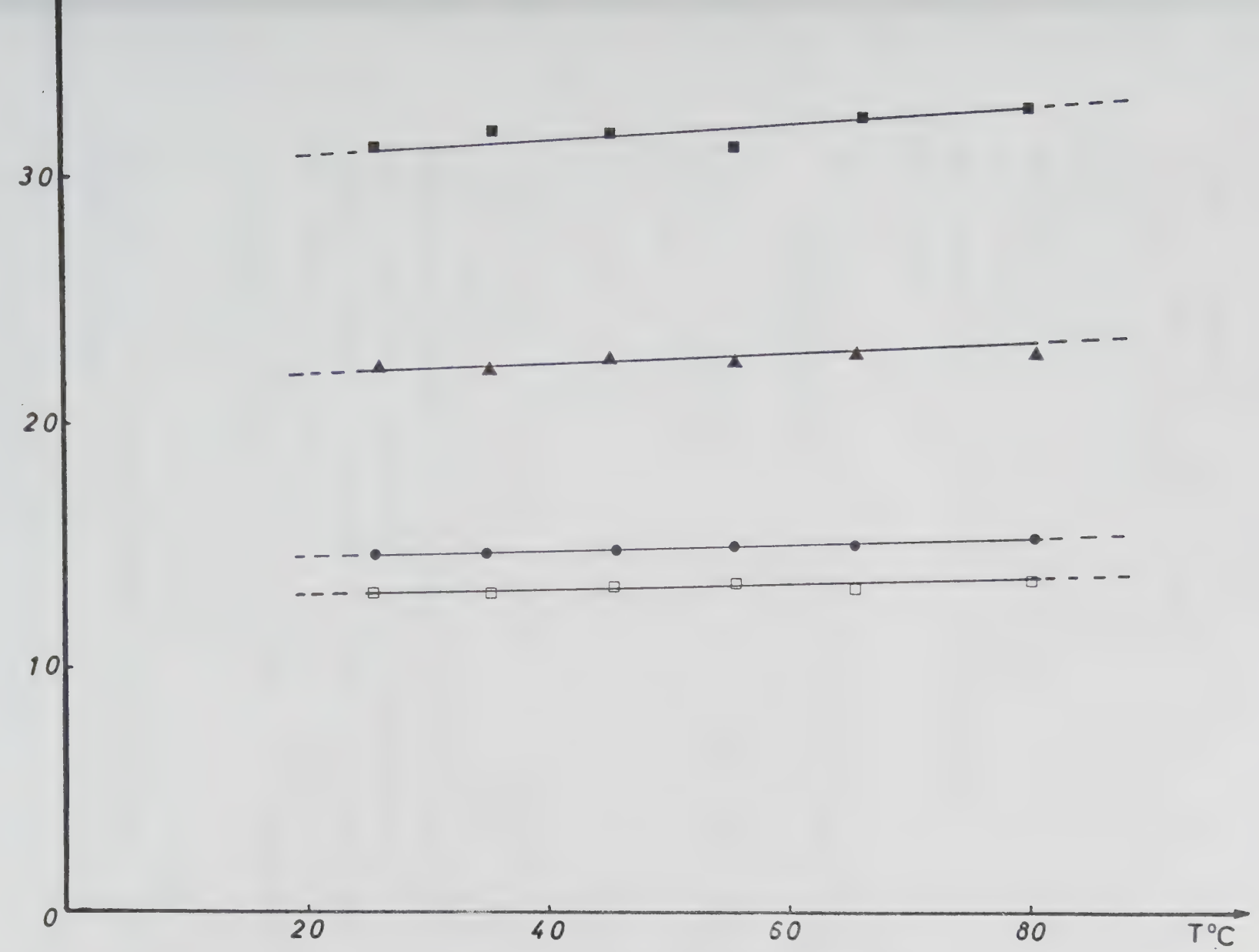


fig. 6 : variation du nombre de transport d'eau en fonction de la température des solutions pour la membrane (E) avec des solutions 0,01 N.

■: LiCl; ▲: NaCl; ●: KCl; □: RbCl;

La diminution du nombre de transport d'eau, quand on augmente la concentration des solutions peut être attribuée à la pénétration de sel dans la membrane . En effet, cette pénétration accroit les effets d'écran entre les charges fixes de la matrice ; il en résulte une diminution des répulsions électrostatiques entre sites échangeurs qui se traduit par une diminution de gonflement. En outre, le nombre de transport du contre-ion est abaissé. Ces effets concourent à diminuer le transport d'eau .

VI. CALCUL DU NOMBRE DE TRANSPORT D'EAU A TRAVERS UNE MEMBRANE ECHANGEUSE D'IONS.

Le flux volumique est défini par l'équation |2-1| c'est le volume d'eau passant par unité de temps à travers une unité de surface de membrane .

$$(J_v)_c = (J_o)_c \bar{V}_o + (J_1)_c \bar{V}_1 + (J_2)_c \bar{V}_2 \qquad |2\text{-}1|$$

relation dans laquelle les indices 1,2,O caractérisent respectivement l'ion compensateur, le co-ion et le solvant . Les $\bar{V}_i$ sont les volumes molaires partiels des différentes espèces dans la membrane (considérés dans tout ce qui suit indépendants de la concentration et égaux aux valeurs en solution) et les $(J_i)_c$ leur flux par rapport à la cellule .

Les flux molaires par rapport au barycentre sont donnés par l'équation |2-2| :

$$(J_i)_c = (J_i)_b + \bar{C}_i U_b \qquad |2\text{-}2|$$

avec i = 1,2,O respectivement pour le cation, l'anion et l'eau .

$\bar{C}_o$ et $\bar{C}_i$ sont les concentrations molaires de l'eau et du solvant dans la solution de gonflement .

U_b est la vitesse barycentrique, c'est-à-dire la vitesse de déplacement du centre des masses .

L'équation décrit correctement les flux dans un milieu macroscopique homogène (22) . Certains auteurs (19)(25) ont proposé d'introduire une correction dans le terme convectif pour rendre compte des interactions à l'échelle microscopique .

L'équation de conservation des masses peut s'écrire sous la forme :

$$M_o (J_o)_b + M_1 (J_1)_b + M_2 (J_2)_b = 0 \qquad |2\text{-}3|$$

en introduisant l'équation |2-2| dans |2- 3| et en reportant la valeur de $(J_o)_c$ ainsi obtenue dans |2-1| , on est conduit à l'équation :

$$(J_v)_c = \sum_{i=1,2} (\bar{V}_i - \frac{M_i}{M_o} \bar{V}_o) (J_i)_c + U_b \sum_i \bar{C}_i \frac{M_i}{M_o} \bar{V}_o \qquad |2\text{-}4|$$

Notons que les flux repérés par rapport à la membrane sont les seuls accessibles à l'expérience ; toutefois, il est plus intéressant de faire intervenir le nombre de transport vrai des différentes espèces à travers la membrane .

$$t_i = \frac{z_i F (J_i)_c}{I} \qquad |2\text{-}5|$$

avec $t_1 + t_2 = 1$ |2-6|

Dans le cas qui nous intéresse (étude des chlorures alcalins) $z_1 = 1$; $z_2 = -1$ |2-7|

En introduisant l'équation [2-5] dans [2-4] et en utilisant les conditions |2-6| et [2-7] , on obtient :

$$(J_v)_c = \frac{I}{F} t_1 \left(\overline{V}_s - \frac{M_s}{M_o}\overline{V}_o\right) - \overline{V}_2 + \frac{M_2}{M_o}\overline{V}_o + U_b \sum_i \overline{C}_i \frac{M_i}{M_o}\overline{V}_o$$

avec $\overline{V}_s = \overline{V}_1 + \overline{V}_2$ |2-8|

$M_s = M_1 + M_2$

Nous définissons un nombre de transport d'eau apparent par la relation :

$$t_{o(app)} = \frac{(J_v)_c F}{\overline{V}_o I} \qquad |2\text{-}9|$$

La combinaison des équations |2-8| et |2-9| donne :

$$t_{o(app)} = t_{os} + t_{ob} \qquad |2\text{-}10|$$

$$t_{os} = \left(\frac{\overline{V}_s}{\overline{V}_o} - \frac{M_s}{M_o}\right) t_1 - \left(\frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_o} - \frac{M_2}{M_o}\right)$$

représente le nombre de transport d'eau qui serait observé à vitesse barycentrique nulle .

$$t_{ob} = \frac{F U_b}{\overline{V}_o I} \frac{\overline{V}_o}{M_o} \left(\overline{C}_o M_o + \overline{C}_1 M_1 + \overline{C}_2 M_2\right)$$

est la fraction du transport d'eau dû à la convection .

La quantité sans dimension $\frac{\overline{V}_o}{M_o}\left(\overline{C}_o M_o + \overline{C}_1 M_1 + \overline{C}_2 M_2\right)$ est numériquement égale à la masse volumique de la solution de gonflement . Nous la prendrons égale à 1 en

première approximation .

Le nombre de transport d'eau t_o vrai est défini comme le nombre de moles d'eau transportées par un faraday de courant :

$$t_o = \frac{(J_o)_c \, F}{I} \qquad |2\text{-}11|$$

en identifiant |2-10| et |2-11| on est conduit au résultat final :

$$t_o = \frac{M_2}{M_o} - t_1 \frac{M_s}{M_o} + t_{ob} \qquad |2\text{-}12|$$

Pour exprimer U_b, il est nécessaire de résoudre l'équation de NAVIER - STOKES

$$\nabla^2 U_b = \nabla P - F$$

Ceci a été réalisé par de nombreux auteurs soit en utilisant un modèle de capillaires (20)(21)(22), soit en utilisant un réseau de charges discrètes (23).

Nous utiliserons les résultats de MANNING qui semblent satisfaisants pour les membranes à densité de charge élevée et à gonflement important .

Dans ce modèle la membrane est assimilée à un réseau de charges discrètes dont les constantes de maille sont (a_x, a_y, a_z) . La solution pénètre complètement la membrane mais aucune restriction n'est faite quant à sa concentration . Le champ électrique est appliqué dans la direction x .

Pour résoudre l'équation de NAVIER - STOKES, l'auteur exprime le gradient de pression et la force volumique sous forme d'une série de FOURIER et utilise l'équation de POISSON-BOLTZMANN) linéarisée .

De plus le calcul est simplifié au cas où le

potentiel électrostatique dû aux charges fixes est négligeable . Dans ces conditions, il exprime la vitesse barycentrique par la relation :

$$\eta U_b = - e E N \bar{X} W K^{-2} \left\{ \pi\alpha \coth(\pi\alpha) - 1 \right\} \qquad |2\text{-}13|$$

où K est le paramètre d'écran de DEBYE-HUCKEL . Il est directement relié à la distance minimum d'approche des charges :

$$K^2 = \lambda N \sum \bar{C}_i z_i^2 = \lambda N (X + 2 \bar{C}_s) \qquad |2\text{-}14|$$

$$\lambda = \frac{4 \pi e^2}{\varepsilon kT} \qquad |2\text{-}15|$$

$\bar{X}$ est la capacité et $\bar{C}_s$ la concentration du sel dans la membrane .

Le paramètre α est défini par :

$$\alpha = a_y K / 2\pi \qquad |2\text{-}16|$$

a_y est la distance entre deux charges . Nous pouvons exprimer maintenant le nombre de transport d'eau en introduisant les équations |2-13| |2-14| |2-15| et |2-16| dans l'équation |2-12| et en remarquant que le champ électrique est relié à la densité de courant par l'expression :

$$I = \chi E \qquad |2\text{-}17|$$

où χ est la conductibilité de la membrane exprimée en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

$$t_o = \frac{M_2}{M_o} - t_1 \frac{M_s}{M_o} + \frac{K_1 \bar{X}}{(X+2C_s)\chi} \left[a_y L \left(\bar{X}+2\bar{C}_s \right)^{1/2} \coth \left(a_y L (\bar{X}+2\bar{C}_s)^{1/2} \right) - 1 \right]$$

|2-18|

$$K_1 = \frac{F}{\lambda \eta \bar{V}_o \quad 300} = 1,075$$

$$L = \left(\frac{\pi \ e^2 N}{\varepsilon \ kT} \right)^{1/2} = 3,6710^8$$

Dans le calcul de K_1, nous avons pris la viscosité du milieu comme étant très peu différente de celle de l'eau, soit $0,89.10^{-2}$ poises à 25°C.

Dans l'expression |2-18| , les masses molaires sont exprimées en grammes et les concentrations en moles par cm^3.

Tous les paramètres de l'équation sont mesurables sauf le paramètre "a_y" qui est la distance entre les différentes charges du réseau . Ce paramètre doit varier avec le gonflement de la membrane et ne peut être obtenu par l'expérience. Aussi, nous avons cherché à le relier à un paramètre "intrinsèque" a_y° correspondant à la membrane sèche .

Pour cela, nous prendrons un modèle extrêmement simple, en supposant les sites ionisables de la membrane placés aux sommets d'un cube d'arête a_y° :

Le volume de ce cube peut être relié à la masse volumique de la matrice par :

$$\left(a_y^\circ \right)^3 = \frac{m_s}{\rho_s} \qquad |2\text{-}19|$$

Lorsque l'échangeur est en contact avec une solution, on accroît le volume du cube élémentaire :

$$\left(a_y\right)^3 = \frac{m_s}{\rho_s} + \frac{m_o}{\rho_o} \qquad |2\text{-}20|$$

où m_o est la masse de solution qui pénètre à l'intérieur de la membrane et ρ_o sa masse volumique, m_s sa masse sèche .

Pour écrire l'équation |2-20|, on suppose l'additivité des volumes, c'est-à-dire qu'il n'y a que très peu d'interactions entre le solvant et la matrice et que la masse volumique de la solution est très peu différente de celle de l'eau .

D'autre part, on définit le taux de gonflement de la membrane par :

$$T_g = \frac{m_g - m_s}{m_g} = \frac{m_o}{m_g} \qquad |2\text{-}21|$$

En combinant |2-19|, |2-20|, |2-21| , on obtient la relation entre a_y et a_y° où a_y° sera une valeur intrinsèque du polymère .

$$\left(a_y\right)^3 = \left(a_y^\circ\right)^3 \cdot F(T) \qquad |2\text{-}22|$$

avec $F(T) = 1 + \frac{\rho_s}{\rho_o} \cdot \frac{T_g}{1 - T_g}$

Confrontation entre résultats expérimentaux et calculés.

Nous avons calculé le nombre de transport d'eau pour la membrane (E) en présence de NaCl à différentes concentrations en utilisant l'équation |2-18| . Les résultats sont reportés sur le tableau XI et la figure 7. Nous avons ajusté le paramètre a_y° de telle sorte qu'il y

ait concordance entre les valeurs expérimentales et calculées pour la concentration 0,1 M.

On est conduit à prendre une valeur de $a_y^\circ = 4,6 \text{ Å}$, ce qui est beaucoup plus faible que le résultat (16 Å) obtenu par MANNING (23) avec une membrane de gonflement comparable à la nôtre . Les résultats montrent que ce modèle permet de rendre compte de façon satisfaisante de l'allure de variation du nombre de transport d'eau en fonction de la concentration dans le domaine étudié .

Cependant, il faut noter que la valeur de a_y° est beaucoup trop faible et semble en contradiction avec les hypothèses simplificatrices du calcul . En effet, pour une telle valeur, il ne semble pas licite de négliger l'influence du potentiel dû aux charges fixes .

C $eq.L^{-1}$	$\bar{X}$ $10^4 eq.cm^{-3}$	χ $10^2.\ \Omega cm^{-2}$	C_s $10^6 eq.cm^{-3}$	a_y° $\AA$	t_o mesurés	t_o calculés
0,01	9	0,965	3,9	7,32	22,4	21,8
0,03	9,1	0,975	6,2	7,06	21,5	20,2
0,1	9,2	0,990	16,5	6,8	18,3	18,8
0,3	9,4	1,06	88,3	6,35	15,03	15,1
1	9,7	1,33	282,4	5,89	8,4	10,4

TABLEAU XI

Nombre de transport d'eau calculé pour la membrana (E) en présence de NaCl à différentes concentrations à 25°C, $a_y^\circ = 4,67\ \AA$, $\rho_s = 1,18$

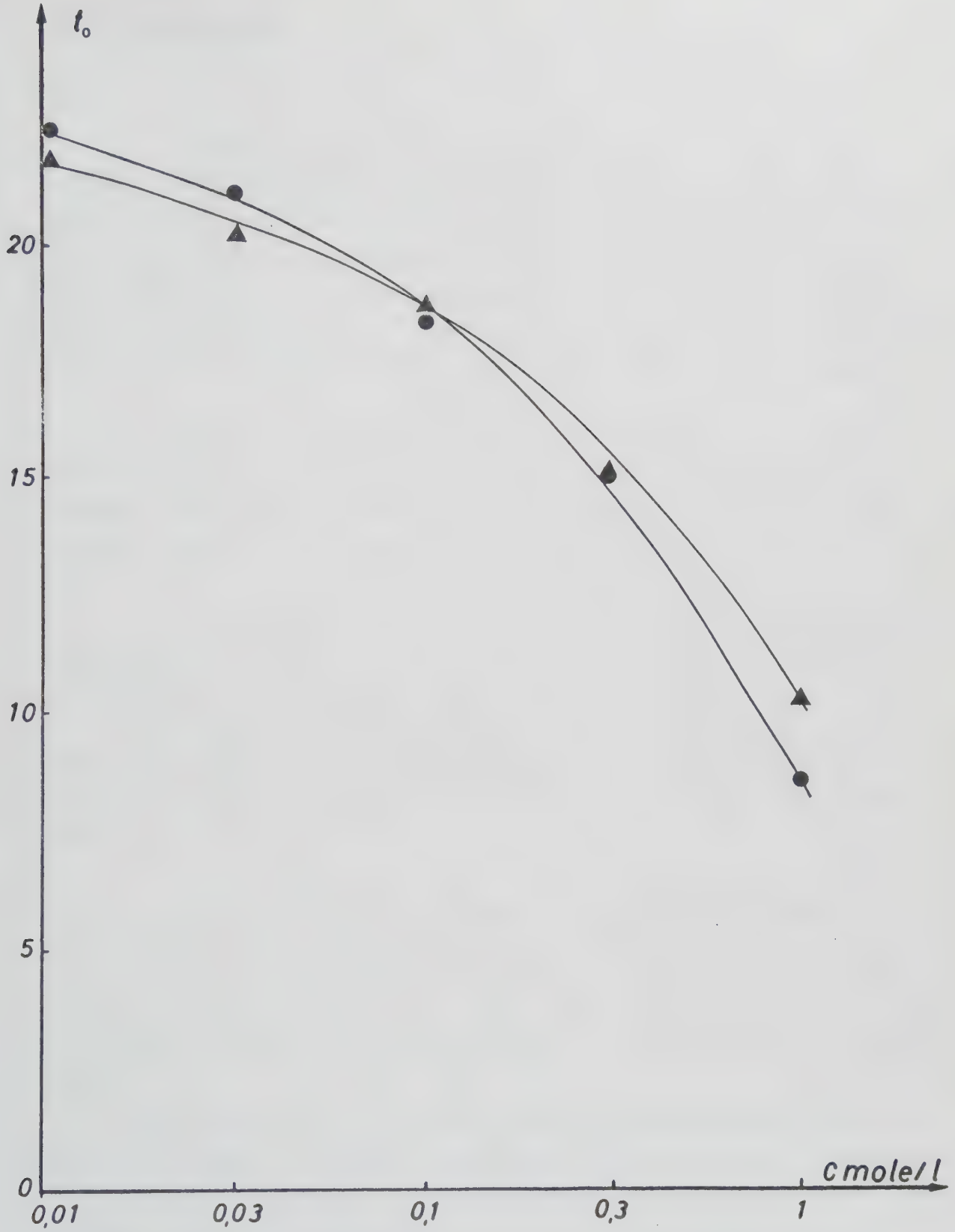


fig. 7 : variation du nombre de transport d'eau en fonction de la concentration des solutions . Membrane (E) avec NaCl.
● valeurs mesurées, ▲ valeurs calculées .

VII. CONCLUSIONS

Nous avons développé une méthode de mesure automatisée des flux électroosmotiques dérivée de la technique des capillaires. L'emploi d'un système photoélectrique permet de suivre le déplacement du ménisque dans un capillaire et de fournir une tension électrique proportionnelle à celui-ci. La possibilité d'amplifier environ 100 fois les mouvements du fluide permet des mesures de flux extrêmement faibles.

La méthode a été appliquée à la mesure des nombres de transport d'eau de deux membranes échangeuses de cations en faisant varier la concentration des solutions, la nature des électrolytes et la température.

Les résultats montrent que la densité de courant n'a pas d'influence sur les flux électroosmotiques si l'agitation des solutions baignant la surface est suffisante.

En l'absence d'agitation, on note une augmentation du nombre de transport d'eau aux faibles densités de courant.

Des études concernant cet effet font l'objet des chapitres III et IV.

Les mesures du transport d'eau dans le domaine de concentration 0,01N à 1N montrent une forte dépendance entre $t_{o(app)}$ *et la concentration. L'effet est d'autant plus faible que l'ion a un* t_o *plus petit. Ceci nous explique pourquoi nous n'obtenons pas de variation pour* Na^+, K^+ *et* H^+ *avec la membrane IONAC.*

L'augmentation de la concentration entraîne une pénétration importante de sel à l'intérieur de la membrane. Cette pénétration de sel diminue la charge effective de la membrane (effet d'écran), donc la convection. De plus, la membrane perd une partie importante de son eau de gonflement, diminuant aussi la perméabilité hydraulique.

La température n'a que peu d'influence sur t_o et on note une légère augmentation, de l'ordre de 0,1% par degré dans le domaine étudié (25°C à 80°C).

La nature de l'ion compensateur a une grande importance sur les flux électroosmotiques : t_o décroît dans l'ordre Li > Na > K > Cs > Rb aux faibles concentrations. Dans tous les cas, l'ion Cs^+ confère à la membrane un nombre de transport d'eau supérieur à celui de Rb^+.

Une explication qualitative de l'influence de la nature des ions peut être trouvée en étudiant leur comportement vis-à-vis des polyélectrolytes forts.

D'autre part, nous avons cherché à calculer les nombres de transport d'eau en utilisant le modèle à charges discrètes de MANNING (23). Les résultats montrent que l'équation permet de représenter les allures de variation des courbes expérimentales, mais l'accord n'est que semi-quantitatif.

Par contre, ce modèle ne peut rendre compte des effets dûs à la polarisation que nous avons relevés lors des mesures en convection naturelle du nombre de transport d'eau en fonction de la densité de courant.

Une étude expérimentale et théorique de l'influence de la polarisation a été développée et fait l'objet des chapitres IV et V.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. MURAKOSHI, J. Electrochem. Soc. Jap. 23, 659 (1955)

(2) B.A. COOKE, "Demineralisation by electrodialysis", Butterworths Sci. Publ., 1960, p. 213

(3) W.R. WALTERS, D.R. WEISER, L. MAREK Industr. Eng. chem., 47, 61, (1955)

(4) N. LAKSHMINARAIANAIAH, "Transport phenomena im membranes" Academic Press, N.Y., 1972

(5) N. SOSIPATROV, P. KRAPIVIN, Izvest. Sibiv. Otdel. Akad. Nauk., 3, 150 (1967)

(6) T. TEORELL, J. Gen. Phys., 42, 831, (1959)

(7) P.H. BARY et A.B. HOPE, Biophysical Journal, 9, 700 (1969)

(8) D. IVES et G. JANZ, "Reference electrodes, Academic Press, London, 1961

(9) N. LAKSHMINARAIANAIAH, Desalination, 3,97, (1967)

(10) Fournie par le Dr. KORNGOLD du Negev Institute, Beer Sheva ISRAEL

(11) V. TOBIANO, Thèse 3° cycle, Paris (1972)

(12) J.F. BOULOT, Thèse 3° cycle, Paris (1972)

(13) J.H.B. GEORGE, R.A. COURANT, J. Chem. Phys. 71, 246 (1967)

(14) C. BOURDILLON, M. DEMARTY et E. SELEGNY, à paraitre dans J. Chim. Phys.

(15) C. RIPOLL, M. DEMARTY et E. SELEGNY, à paraitre dans J. Chim. Phys.

(16) H.S. FRANK , J. Phys. Chem. 69,364 (1965)

(17) F. HELLFERICH, "Ion-exchange", Mac Graw Hill, Ed., New-York, 1962

(18) H.S. FRANK et W.Y. WEN, Disc.Far. Soc., 24, 133 (1957)

(19) P. GURNEY "Ionic Processes in Solution", Mac Graw Hill, New-York (1957)

(20) Y. KOBATAKE, H. FUJITA, J. Chem. Phys., 40, 2212 (1964)

(21) R.J. GROSS, F.J. OSTERLE, J. Chem. Phys. 49, 228 (1968)

(22) L. DRESNER, J. Phys. Chem., 67, 1635 (1963)

(23) G.S. MANNING, J. Chem. Phys., 47, 3377 (1967)

(24) S.R. DE GROOT et P. MAZUR "Non Equilibrium Thermodynamics", North Holland Publishing Co., Amsterdam, (1969)

(25) D. MACKAY et P. MEARES, Trans. Farad. Soc., 1221 (1959)

(26) D.K. HALE, D.J. Mc CAULEY, Trans. Farad. Soc., 57, 135 (1961)

(27) Y. ODA et I. YAWATAYA, Bull. Chem. Soc. Jap. 29, 673, (1956)

(28) V. SUBRAMANYAN, Sci., 29, 307 (1961)

(29) N.W. ROSENBERG, J.H.B. GEORGE et W.D. POTTER J. Elec. Chem. Soc. 104 (1957)

(30) T.R.E. KRESSMAN, P.A. STANDBRIDGE, F.L. TYE, Trans. Farad. Soc. 59, 2133 (1963)

CHAPITRE III

INFLUENCE DES COUCHES DE POLARISATION EN CONVECTION NATURELLE.

PLAN

I. INTRODUCTION

II. DEFINITION DES PROFILS

1) Profil (a)
2) Profil (b)
3) Profil (c)

III. MESURE ET CONTROLE DES CONCENTRATIONS INTERFACIALES

IV. TRANSPORT D'EAU

1) Osmose, profil (a)
2) Electroosmose, profil (b)
3) Electroosmose, profil (c)

V. RESULTATS. DISCUSSIONS

1) Mesure et contrôle des profils de concentration
2) Mesure du transport d'eau

a) cas du profil (a)
b) cas du profil (b)
c) cas du profil (c)

VI. CONCLUSIONS

Liste des Symboles Utilisés

a	:	coefficient numérique de l'équation |3-1|
ℓ	:	épaisseur de la membrane
g	:	accélération de la pesanteur
h	:	hauteur moyenne de la membrane
t_1	:	nombre de transport du contre-ion dans la membrane
t_1°	:	nombre de transport du même ion en solution
$t_{O(app)}$	:	nombre de transport d'eau défini par [2-9[
t_{OE}	:	nombre de transport d'eau obtenu par la méthode E.Q.U.I.
t_{OD}	:	nombre de transport d'eau obtenu par la méthode D.I.C.E.T.
t_{OE}	:	coefficient défini par l'équation |3-16|
A,B,G	:	coefficients définis par l'équation |3-8|
$C_{(I)}, C_{(II)}$		
$C^\circ_{(I)}, C^\circ_{(II)}$	:	concentrations des solutions de NaCl définies sur la figure 1.
ΔC	:	différence de concentration dans les films de diffusion (figure 1).
D_s	:	coefficient de diffusion du sel en solution
F	:	Faraday
I	:	densité de courant
I_E, I_D	:	densités de courant correspondant respectivement aux méthodes E.Q.U.I. et D.I.C.E.T.
J_i	:	densité de flux molaire de l'espèce i
J_S	:	densité de flux molaire du sel dans la membrane
J_{dif}	:	densité de flux de diffusion dans les films
J_V	:	flux volumique
K_D	:	coefficient de proportionnalité entre ΔC et $I^{4/5}$ obtenu par la méthode D.I.C.E.T.
K_E	:	constante introduite dans l'équation |3-2|
L_{ik}	:	coefficients de couplage
M_i	:	masse molaire de l'espèce i
P	:	pression hydrostatique
P_1, P_2	:	coefficients de perméabilité mesurés respectivement en présence de courant et sans courant

R : constante des gaz parfaits

R_{ik} : coefficients de friction

T : température absolue

$\overline{V}_i$: volume molaire partiel de l'espèce i

ω, ψ : coefficients définis par les équations |3-12| , |3-13|

δ : épaisseur de la couche de NERNST

ε : coefficient de densité d'une solution saline

φ : potentiel électrique

η : potentiel électrochimique de l'espèce i

μ : potentiel chimique de l'espèce i

ν : viscosité cinématique

Φ : coefficient osmotique

θ : production d'entropie dans la membrane

O,1,2 : indices correspondant respectivement à l'eau, au contre-ion, au co-ion .

I. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons noté que le nombre de transport d'eau est indépendant de la densité de courant dans le cas où les solutions sont agitées. Ce résultat est considéré comme une preuve de l'efficacité de l'agitation qui est suffisante pour éliminer la polarisation provoquée par la discontinuité des mobilités ioniques aux interfaces membrane - solution (32).

Par contre, en l'absence de convection forcée, lorsque la polarisation ne peut être négligée, le nombre de transport d'eau dépend de la densité de courant comme le montrent les résultats de BARY et HOPE (3) pour la membrane naturelle CHARA-AUSTRALIS et ceux récents parallèles aux nôtres de KOBATAKE et coll. (31) avec une membrane échangeuse d'ions artificielle (PS 1) .

Cependant quelques auteurs (18)(19) (23)(30) trouvent, même en présence d'agitation, une très nette diminution du nombre de transport d'eau qui tend vers une limite quant on augmente la densité de courant .

LAKSHMINARAYANAIAH (23) tente d'expliquer ce phénomène en invoquant des modifications de la distribution des ions dans la membrane ou encore des changements dans la structure des complexes ions-solvant. D'après TOMBALKIAN (18), la polarisation de concentration qui augmente avec la densité de courant serait responsable de la diminution du nombre de transport d'eau .

Quelle que soit l'intensité de l'agitation, celle-ci ne peut éliminer complètement la polarisation.

LAKSHMINARAYANAIAH (23) a été conduit à réaliser des

expériences en discontinu consistant en des passages de courant pendant de brèves périodes suivis d'interruptions prolongées . Dans ces conditions, les valeurs de $t_{o(app)}$ *aux grandes densités de courant sont supérieures à celles obtenues en continu. Par contre, pour les faibles valeurs de I, il obtient des résultats identiques, ce qui semble confirmer l'influence de la polarisation sur les nombres de transport d'eau .*

Malheureusement, dans ces expériences les conditions hydrodynamiques imposées sont mal définies et ne permettent pas une analyse du système .

Aussi, pour rechercher l'influence de la polarisation de concentration , nous avons choisi de travailler en convection naturelle dont les lois sont bien connues (5).

Cette approche doit nous permettre de nous affranchir des couches de polarisation, non pas en les éliminant, mais en leur imposant des profils particuliers connus . Nous bénéficions pour cela des travaux réalisés au laboratoire par BOURDILLON (7) qui a décrit une méthode permettant d'imposer au système des concentrations interfaciales identiques de part et d'autre de la membrane et d'éliminer ainsi totalement la polarisation même en convection naturelle . Cette technique doit nous permettre d'atteindre les nombres de transport vrai.
Nous présentons dans ce chapitre une comparaison des résultats obtenus pour différents types de profils de concentration imposés .

II. DEFINITION DES PROFILS .

Dans le cas d'un système isobare et isotherme, les différents flux d'eau osmotique et électro-osmotique sont commandés par les paramètres suivants :

- la densité de courant qui contrôle l'électro-osmose
- les concentrations interfaciales qui contrôlent l'osmose
- les caractéristiques propres à la membrane dont dépendent les potentiels électrochimiques et la mobilité des différentes espèces .

Les concentrations interfaciales sont caractéristiques des modifications apportées par la polarisation et par conséquent, rendent compte des trois modes de transport dans les films de diffusion à l'extérieur de la membrane : électromigration, diffusion, convection.

C'est par le choix de profils de concentration particuliers où les concentrations interfaciales sont connues que l'on pourra mettre en évidence les contributions relatives de l'osmose et de l'électroosmose dans le transport d'eau mesuré .

Nous supposerons que les profils représentés figure 1 peuvent être réellement obtenus. Une discussion sur les restrictions à faire quant à leur réalisation expérimentale apparaitra plus loin .

1) Profil (a)

Une membrane échangeuse de cations sépare deux solutions de NaCl de concentrations $C^{\circ}_{(I)}$ et $C^{\circ}_{(II)}$ choisies de telle sorte que leur moyenne arithmétique

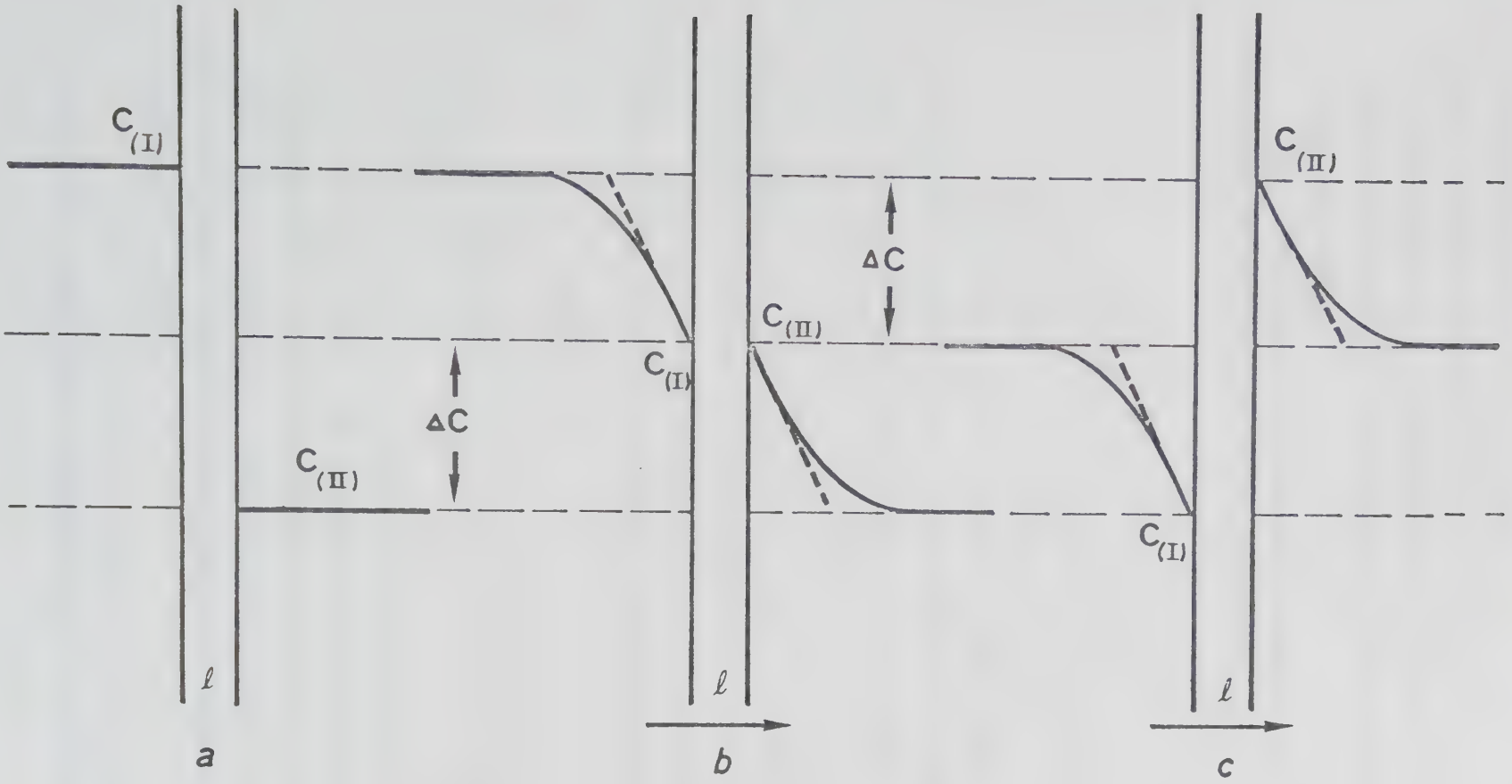


Fig. 1: allure des 3 cas de profils de concentration réels (———) et idéalisés (----) pour une membrane échangeuse de cations. Profil a : sans courant; profils b et c : sens du courant selon les flèches. ℓ_r : épaisseur de la membrane; ΔC: différence de concentration dans les films de diffusion .

soit C (concentration de référence 10^{-1} M ici).
Aucun courant électrique ne traverse la membrane et si une convection suffisamment efficace est entretenue aux interfaces, la polarisation de concentration peut être négligée .

La mesure du transport d'eau dans ces conditions conduit à une mesure du flux osmotique .

2) Profil (b)

La membrane sépare deux solutions aux concentrations précédentes $C^{\circ}_{(I)}$ et $C^{\circ}_{(II)}$.

Une densité de courant I est appliquée de telle sorte que la polarisation provoquée conduise, en régime établi, aux mêmes concentrations interfaciales C de part et d'autre de la membrane .

L'intérêt de ce profil est qu'il n'existe pas de gradient de concentration dans la membrane et que les forces osmotiques s'équilibrent .

Il est donc possible dans ces conditions d'atteindre le flux purement électroosmotique .

3) Profil (c)

Ce profil peut être considéré en première approximation comme une combinaison des deux précédentes .

En effet les concentrations interfaciales $C_{(I)}$ et $C_{(II)}$ sont les mêmes que pour le profil (a) et la différence de concentration dans les films (ΔC) est la même que dans le profil (b), (ce qui ne veut pas forcément dire que la densité de courant est la même).

Dans ce cas, le transport d'eau mesuré est une combinaison des flux osmotique et électroosmotique .

Une discussion fructueuse pourra ainsi être faite sur les modifications apportées par la polarisation sur le nombre de transport d'eau apparent .

Nous présentons successivement les méthodes d'imposition des profils de concentration et de mesure du transport d'eau avant de discuter les résultats obtenus .

III. MESURE ET CONTROLE DES CONCENTRATIONS INTERFACIALES

Les différents profils de polarisation souhaités, présentés figure 1,sont tributaires du type de convection se développant aux interfaces de la membrane .

Le cas du profil (a) est aisé à résoudre : une simple agitation par barreaux magnétiques suffit à rendre négligeable les films résultant de la diffusion d'électrolytes dans la membrane en absence de courant .

Pour les deux autres profils, en présence d'un champ électrique, il est bien connu que, quel que soit le type de convection imposé à une paroi verticale, les épaisseurs de couches de diffusion (ou encore les gradients de concentrations aux interfaces) ne sont pas constantes en tous les points de l'interface (5). Une étude antérieure en convection naturelle réalisée par BOURDILLON (6) a montré que dans les conditions expérimentales proposées, l'utilisation et la détermination de grandeurs moyennes (épaisseurs de couches de NERNST et concentrations interfaciales) permet de décrire la polarisation avec une précision suffisante et avec un recoupement correct entre différentes méthodes indépendantes de mesure .

D'autre part, il est important pour la réalisation des profils (b) et (c) d'obtenir des épaisseurs de couche de diffusion identiques de chaque côté de la

membrane . Il a été montré (6) que la convection naturelle permet d'obtenir des épaisseurs moyennes de couche de diffusion pratiquement égales .

Ainsi,même si localement (en haut ou en bas de la membrane) les profils de concentrations ne sont pas exactement ceux souhaités, on peut espérer que, grâce à des phénomènes de compensation, la membrane réagit comme si l'ensemble de tous ces points subissait le même profil de concentration. Cette hypothèse est évidemment une limitation de la méthode et nous en discuterons au chapitre V.

La mesure et l'obtention des profils (b) et (c) ont été décrits antérieurement (7) sous les noms respectifs de méthode E.Q.U.I. (Equal concentrations imposed at the Interfaces) et D.I.C.E.T. (Determination of Interfacial Concentrations by Extrapolation in function of Time).

Nous rappelons rapidement le principe de ces méthodes . Les mesures sont basées sur la détermination du potentiel de surtension de concentration au temps zéro de l'interruption du courant d'électrodialyse (8).

Ce potentiel est atteint par l'étude de la diffusion de relaxation des profils de concentration dont la loi suit une fonction de la racine carrée du temps dans le début du phénomène (7).

La connaissance préalable des propriétés électrochimiques de la membrane et des solutions permet de calculer les profils de concentration .

Dans le cas du profil (c), les concentrations sont égales avant le passage du courant et une polarisation ΔC correspond à chaque densité de

courant. La mesure du potentiel de surtension permet de relier directement I et ΔC .

Dans le cas du profil (b), les concentrations des solutions sont choisies de telle sorte que l'équiconcentration se produise pour C. Mais la densité de courant correspondante (I_E) ne peut être trouvée a priori. L'expérience permet de tracer le potentiel de surtension en fonction de la densité de courant . Le calcul du potentiel de surtension théorique d'équiconcentration conduit par interpolation à la densité de courant d'équiconcentration .

Ceci doit être répété pour chaque couple de concentration $C^{\circ}_{(I)}$ et $C^{\circ}_{(II)}$ de telle sorte que I_E puisse être tracé en fonction du ΔC imposé . Il est ainsi possible de faire varier le flux d'électromigration pour des caractéristiques constantes aux interfaces de la membrane .

Ces deux méthodes permettent donc chacune par des moyens différents de relier expérimentalement I et ΔC.

Remarquons déjà qu'une différence entre les résultats obtenus selon les deux profils sera l'indice d'une membrane très perméable pour laquelle l'osmose et la rétrodiffusion ne pourront être négligées . Il est d'ailleurs possible d'exprimer cette différence par le calcul en effectuant le bilan des flux et en utilisant les lois de la convection naturelle.

La loi générale du transfert de masse en convection naturelle horizontale au niveau d'un interface polarisable est donnée par la formule adimensionnelle (9).(Il s'agit ici des valeurs moyennes de Nu et Gr).

$$Nu = a\,(Gr.Sc)^{\frac{1}{4}} \qquad |3\text{-}1|$$

où Nu = nombre de NUSSELT = $\dfrac{J_{dif}\ h}{\Delta C\quad D}$

h : hauteur moyenne de membrane

D : coefficient de diffusion du sel

J_{dif} : flux de diffusion du sel dans les films

Gr. : nombre de GRASHOF = $\dfrac{h^3\ g\ \alpha\ D}{\nu^2}$

g : accélération de la pesanteur

α : coefficient de densité

ν : viscosité cinématique

Sc : nombre de SCHMIDT = $\dfrac{\nu}{D}$

a = coefficient numérique déterminé expérimentalement (pour notre système a = 0,595 (6) l'expression du nombre de NUSSELT varie selon que l'on étudie le profil (b) ou (c).

1° Profil (b)

En négligeant les modifications de concentrations des solutions dûes à l'électroosmose, il est aisé de montrer à partir du bilan des flux aux interfaces de la membrane que :

$$Nu = \frac{h\ (t_1 - t_1^\circ)\ I}{\Delta C\quad D\quad F}$$

en reportant dans |3-1|

$$I_E = K_E (\Delta c)^{\frac{5}{4}} \qquad |3\text{-}2|$$

avec $K_E = \dfrac{a \ F \ D}{\overline{t}_1 - t_1^\circ} \left[\dfrac{\nu}{D}\right]^{\frac{1}{4}} \left[\dfrac{g\alpha}{\nu^2}\right]^{\frac{1}{4}} h^{-\frac{1}{4}}$

2° Profil (c)

Dans ce cas les concentrations interfaciales n'étant pas égales, des flux osmotiques et de rétrodiffusion apparaissent dans le bilan .

Comme HELLFERICH (10),nous utiliserons un coefficient global de perméabilité (P_1) dont la portée théorique est limitée, mais qui permet de prendre les concentrations extérieures comme référence :

$$J_s = P_1 \ \frac{2 \ \Delta C}{\ell}$$

En négligeant comme précédemment les modifications de concentration dûes à l'électroosmose, l'expression du nombre de NUSSELT devient :

$$Nu = \frac{h_1 \ (t_1 - t_1^\circ) \ I}{\Delta C \ D \ F} - \frac{2 \ P_1 \ h}{\ell \ D}$$

en reportant dans |3-1|

$$I_D = K_E \ (\Delta c)^{\frac{5}{4}} + \frac{2 \ P_1 \ F \ \Delta c}{\ell (t_1 - t_1^\circ)} \qquad |3\text{-}3|$$

Le tracé des courbes I = f (Δc) selon les deux méthodes permet de déterminer les conditions expérimentales optimales pour réaliser les mesures de transport d'eau proprement dites .

IV TRANSPORT D'EAU

En accord avec KATCHALSKY et CURRAN (20), on peut exprimer pour un système isotherme la production d'entropie à l'intérieur de la membrane par la relation :

$$\theta = \sum_{i=o}^{i=2} J_i \quad \Delta\eta_i \qquad |3\text{-}5|$$

i = O,1 et 2 respectivement pour l'eau, le cation et l'anion .

$\Delta\eta_i$ est la différence de potentiel électrochimique entre les deux faces externes de la membrane (continuité du potentiel électrochimique à l'interface membrane/solution).

$$\eta_i = \mu_i + z_i F\varphi + \bar{V}_i P$$

Dans un domaine pas trop éloigné de l'équilibre |3-5| peut s'écrire sous forme linéaire:

$$\Delta\eta_k = \sum_i R_{ki} J_i \qquad |3\text{-}6|$$

$$J_i = \sum_k L_{ik} \Delta\eta_k \qquad |3\text{-}7|$$

Les coefficients L_{ik} et R_{ik} doivent vérifier la relation de réciprocité d'ONSAGER (21) .

En écrivant |3-7| pour le flux d'eau et en remplaçant $\Delta\eta_1$ et $\Delta\eta_2$ par leurs expressions en fonction des flux |3-6| on obtient (11) après réarrangement:

$$J_O = -A\ \Delta\mu_o + B\ J_1 + G\ J_2 \qquad |3\text{-}8|$$

A, B, G sont des combinaisons linéaires des L_{ik} et R_{ik} (voir annexe A) et ne dépendent donc que des concentrations et de la température . De plus, on peut exprimer la différence de potentiel chimique de l'eau en fonction des différences de concentrations interfaciales, en supposant que le coefficient osmotique varie peu dans le domaine des concentrations étudiées (22) .

$$\Delta\mu_o = -\frac{2\ RTM_o\ \Phi}{1\ 000}\left(C_{(II)}-C_{(I)}\right) \qquad |3\text{-}9|$$

1) Osmose, profil (a)

Dans le cas du profil (a) la différence de potentiel chimique de l'eau entre les deux compartiments produit un flux osmotique dirigé vers la solution concentrée . Pour les membranes non chargées , le flux est proportionnel à la différence de pression osmotique . Par contre, avec les membranes échangeuses d'ions,des anomalies sont souvent observées (11)(12)(13). Le flux est, ou supérieur (osmose anormale positive), ou inférieur (osmose anormale négative) au flux théorique .

Différentes théories ont été développées pour rendre compte de ces phénomènes . Selon TASAKA et coll. (11) on peut les classer en trois grands groupes .

1) La diffusion des ions en créant un gradient de potentiel électrique engendre un flux électroosmotique qui se surimpose au flux osmotique pur (14)(15).

2) En plus du gradient de potentiel électrique, il existe au sein de la membrane un gradient de pression qui provoque aussi un déplacement du barycentre du système. Dans ces deux groupes de théories les interactions ions-solvant ne sont pas explicitées (13).

3) Les théories d'un autre groupe postulent que le flux osmotique est produit à la fois par le gradient de potentiel chimique de l'eau et celui électrochimique des différentes espèces ioniques diffusantes (16)(17)(11) . Dans ce dernier cas, les interactions ions-solvant, surtout si elles sont importantes, jouent un grand rôle dans le flux mesuré . Ce sont ces théories qui donnent les explications des résultats expérimentaux les plus satisfaisantes.

Nous suivrons le développement adopté par TASAKA (11) . Cet auteur part de l'équation |3-8| et exprime le flux de sel par l'équation |3-10| . Notons que dans le cas de l'osmose $J_1 = J_2 = J_S$.

Le flux de sel peut s'exprimer par la relation :

$$J_S = P_2 \frac{\left(C^\circ_{(II)} - C^\circ_{(I)}\right)}{\ell} \qquad |3\text{-}10|$$

Le coefficient de perméabilité P_2 dépend fortement des concentrations utilisées (11).

Le flux volumique est défini par l'équation :

$$J_V = J_O\bar{V}_O + J_1\bar{V}_1 + J_2\bar{V}_2 \qquad |3\text{-}11|$$

En combinant les équations |3-8| |3-9| |3-10| |3-11| , on est conduit à l'expression du flux osmotique :

$$J_V = \omega\left(C^\circ_{(II)} - C^\circ_{(I)}\right) + \xi P_2\left(C^\circ_{(II)} - C^\circ_{(I)}\right) \qquad |3\text{-}12|$$

où $\omega = \dfrac{2\,A\bar{V}_O\,RT\,M_O\,\Phi}{1000}$

et $\xi = \dfrac{\bar{V}_O\,(B+G) + V_S}{\ell}$

Dans l'équation |3-12| le premier terme du membre de droite représente la contribution purement osmotique alors que le deuxième terme concerne la contribution dûe à l'électro-osmose .

2) Electroosmose, profil (b)

Lorsque le profil (b) est réalisé, il n'existe pas à l'intérieur de la membrane, supposée isotrope, de gradient de concentration, ce qui impose que le flux osmotique est nul ainsi que la rétrodiffusion de sel. Le champ électrique appliqué, par contre, produit un flux électro-osmotique. Ce flux trouve son origine dans l'impossibilité qu'ont les charges portées par la membrane de migrer dans le champ électrique .

Ce mouvement d'eau a lieu dans le sens de migration des ions compensateurs, il assure ainsi un mouvement relatif des charges fixes par rapport au barycentre du système.

Les mesures de flux électroosmotique effectuées par de nombreux auteurs tendent à se rapprocher de ce cas .

En effet l'influence des films de polarisation est minimisée par une agitation des solutions baignant la membrane ; néanmoins il faut noter qu'il est impossible de supprimer totalement ceux-ci et que les mesures sont donc toujours entachées de cette erreur systématique .

Comme précédemment, nous caractériserons la membrane par son nombre de transport d'eau apparent :

$$t_{o(app)} = \frac{J_V \, F}{\bar{V}_O \, I}$$

D'après les équations |3-8| |3-11| et |3-2| , il est possible d'exprimer le flux d'eau en fonction de la densité de courant ou de ΔC.

$$J_V = \Psi I = \Psi K_E \, \Delta C^{5/4} \qquad |3\text{-}13|$$

$$F \, \Psi = \left\{ t_1 \left[(B+G) \, \bar{V}_O + \bar{V}_S \right] - G\bar{V}_O - \bar{V}_2 \right\}$$

et le nombre de transport d'eau dans ce cas de profil est appelé t_{OE} .

$$t_{OE} = \frac{\Psi \, F}{\bar{V}_O} \qquad |3\text{-}14|$$

Nous avons pris $\Delta\mu_O = 0$ puisqu'il n'y a pas de gradient de concentration entre les faces de la membrane. L'équation |3-13| montre que le flux d'eau doit être proportionnel à la densité de courant utilisée, ce qui est généralement observé, ou mieux que le nombre de transport

d'eau est constant quel que soit I (inférieur à la densité de courant critique). Les paramètres B et G qui ne dépendent que des concentrations restent constants dans les différentes expériences .

La plupart des résultats de la littérature montrent une indépendance entre le nombre de transport d'eau et la densité de courant . Cependant dans quelques expériences (18),(19), (4) , $t_{o(app)}$ augmente très fortement aux faibles densités de courant et tend vers une limite aux courants élevés. Différents mécanismes ont été avancés pour expliquer ce phénomène . Des développements détaillés peuvent être trouvés dans l'ouvrage de LASKSHMINARAYANAIAH (4) .

3) Electroosmose, profil (c)

Il ne semble pas que des mesures du flux aient été faites avec un tel système . En effet dans ce cas le flux mesuré sous l'action du champ électrique est complexe, il résulte d'une combinaison d'un flux électroosmotique et d'un flux osmotique créé par la différence de concentration aux interfaces .

La combinaison des équations |3-8| |3-9| et |3-11| permet d'exprimer dans le cas général :

$$J_V = \omega \left(C_{(II)} - C_{(I)} \right) + \Psi I \qquad |3\text{-}15|$$

puis le nombre de transport d'eau

$$t_{OD} = t^*_{OE} + \frac{2\ \omega F}{\bar{V}_O} \cdot \frac{\Delta C}{I} \qquad |3\text{-}16|$$

L'équation |3-16| indique que le nombre de transport d'eau résulte de l'addition de deux contri-

butions, une purement électroosmotique (t^*_{OE}) et une d'origine osmotique .

Dans le cas général, on doit s'attendre à ce que le nombre de transport d'eau dépende de la densité de courant .

Notons que t^*_{OE} s'écrit sous une forme analogue à t_{OE} et lui est égal lorsque $\Delta C \to 0$ et $I \to 0$. Contrairement au cas (b), il n'y a pas lieu de penser qu'ici Ψ est constant lorsque I varie puisque les gradients dans la membrane se modifient en fonction de la polarisation.

V. RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons étudié la membrane (E) en présence de NaCl à la concentration 0,1 N . Cette membrane a été choisie car elle est macroscopiquement homogène et présente en outre un taux de gonflement élevé, ce qui lui confère une activité électroosmotique importante .

Nous rappelons dans le tableau I quelques unes de ces propriétés et sur la figure (2) un enregistrement typique du flux d'eau .

1) Mesure et contrôle des profils de concentration

Nous avons porté sur le tableau II et la figure (3) les variations de ΔC en fonction de la densité de courant pour la méthode EQUI et la méthode DICET.

On constate une différence nette entre les valeurs de ΔC obtenues à la même densité de courant pour les deux méthodes, alors que BOURDILLON (6) étudiant la membrane PROGIL C 892 ne trouve aucun écart signi-

TABLEAU I

Propriétés comparées des membranes (E) et PROGIL C 892

	Membrane (E)	PROGIL C 892
Capacité sous forme Na	1,37 meq/g sec	1,0 meq/g sec
T_g : taux de gonflement (NaCl 0,1 M)	65%	15%
t_1 : nombre de transport du cation Na^+	0,97	0,98
ℓ : épaisseur (NaCl 0,1 M)	0,260 mm	0,060 mm
P_2 : coefficient de perméabilité, $\Delta C = 0,05$	$3,8.10^{-7}$ $cm^2.s.s^{-1}$	$3,7.10^{-8}$ $cm^2.s^{-1}$

Nature des membranes

Membrane (E) : Polyéthylène chlorosulfoné en phase vapeur

PROGIL C 892 : polystyrène sulfoné sur support PTFE

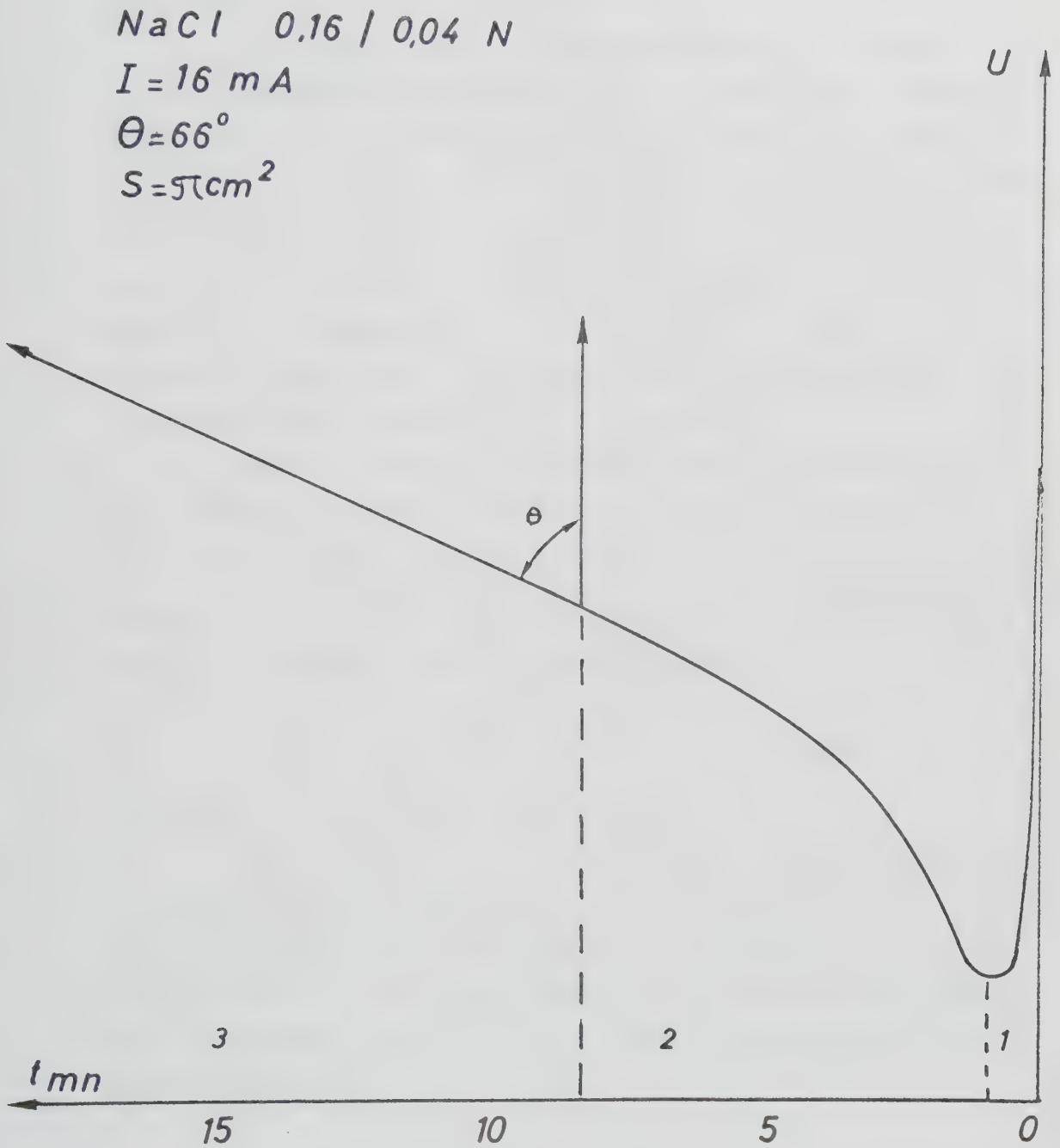


Fig. 2: exemple d'enregistrement du déplacement du ménisque en fonction du temps (mesuré en convection naturelle). Zone 1 : déformation de la membrane dès l'application du champ électrique, zone 2 : domaine d'établissement des couches, zone 3 : régime quasi-stationnaire .

ficatif . Cette membrane est notablement différente de notre membrane (E) puisque son taux de gonflement n'est que de 0,15 et sa perméabilité au sel est faible $P_1 = 3,710^{-8}$ cm^2 s^{-1} , contre 0,65 et 3,8 10^{-7} cm^2 s^{-1} pour (E) .

Par suite pour la membrane PROGIL; l'osmose et la rétrodiffusion de sel ont une influence négligeable sur la polarisation, ce qui n'est pas vrai pour la membrane (E) . Pour une même densité de courant, la concentration de polarisation est plus élevée dans le cas de la méthode DICET que dans celui de la méthode EQUI, ce qui est en parfait accord avec les prévisions déduites des équations |3-2| et |3-3| . L'écart observé résulte de l'influence de l'osmose et de la rétrodiffusion du sel dans la membrane .

Dans le cas de la méthode EQUI on vérifie avec une bonne précision la relation théorique |3-12| et la valeur moyenne de K_E vaut $4,14.10^{-3}$.

Pour la méthode DICET, on trouve expérimentalement une loi de la même forme que |3-2| et nous avons défini un coefficient K_D par l'équation :

$$I_D = K_D \Delta C^{5/4} \qquad |3\text{-}16|$$

avec une valeur moyenne de $K_D = 3,81.10^{-3}$

L'équation |3-16| n'a pas reçu de justification théorique et est peut-être fortuite. Elle montre toutefois que dans le cas étudié le deuxième terme de l'équation |3-3| est une fonction de $\Delta C^{5/4}$ et confirme que la perméabilité P_1 est une fonction complexe de la concentration .

	METHODE E.Q.U.I.				METHODE D.I.C.E.T.				OSMOSE
ΔC	I_E $mA.cm^{-1}$	J_V $cm.s^{-1}$ $x10^6$	K_E $x10^3$	t_E	I_D $mA.cm^{-1}$	J_V $cm.s^{-1}$ $x10^6$	K_D $x10^3$	t_D	J_V $cm.s^{-1}$ $x10^6$
0,01N	0,57	1,11	3,94	11	0,605	2,60	3,75	23,1	1,43
0,02N	1,21	2,47	4,31	11	1,4	5,47	3,84	20,9	2,6
0,03N	2,04	4,56	4,26	11,8	2,3	8,2	3,87	18,9	4,17
0,04N	3,00	6,64	4,17	11,9	3,35	10,9	3,82	17,5	5,33
0,05N	3,95	8,85	4,18	11,8	4,45	13,7	3,80	16,5	5,98
0,06N	5,1	11,6	4,09	12,2	5,6	16,4	3,80	15,7	6,24
0,07N	6,2	14,1	4,08	12,15	6,74	19,1	3,82	15,2	6,12
0,08N	7,3	16,5	4,1	12,1	7,95	21,7	3,83	14,6	6,7

TABLEAU II

Flux électroosmotiques et osmotique de la membrane (E), en fonction de ΔC.
Resultats des nombres de transport d'eau, dans le cas des méthodes E.Q.U.I. et D.I.C.E.T.

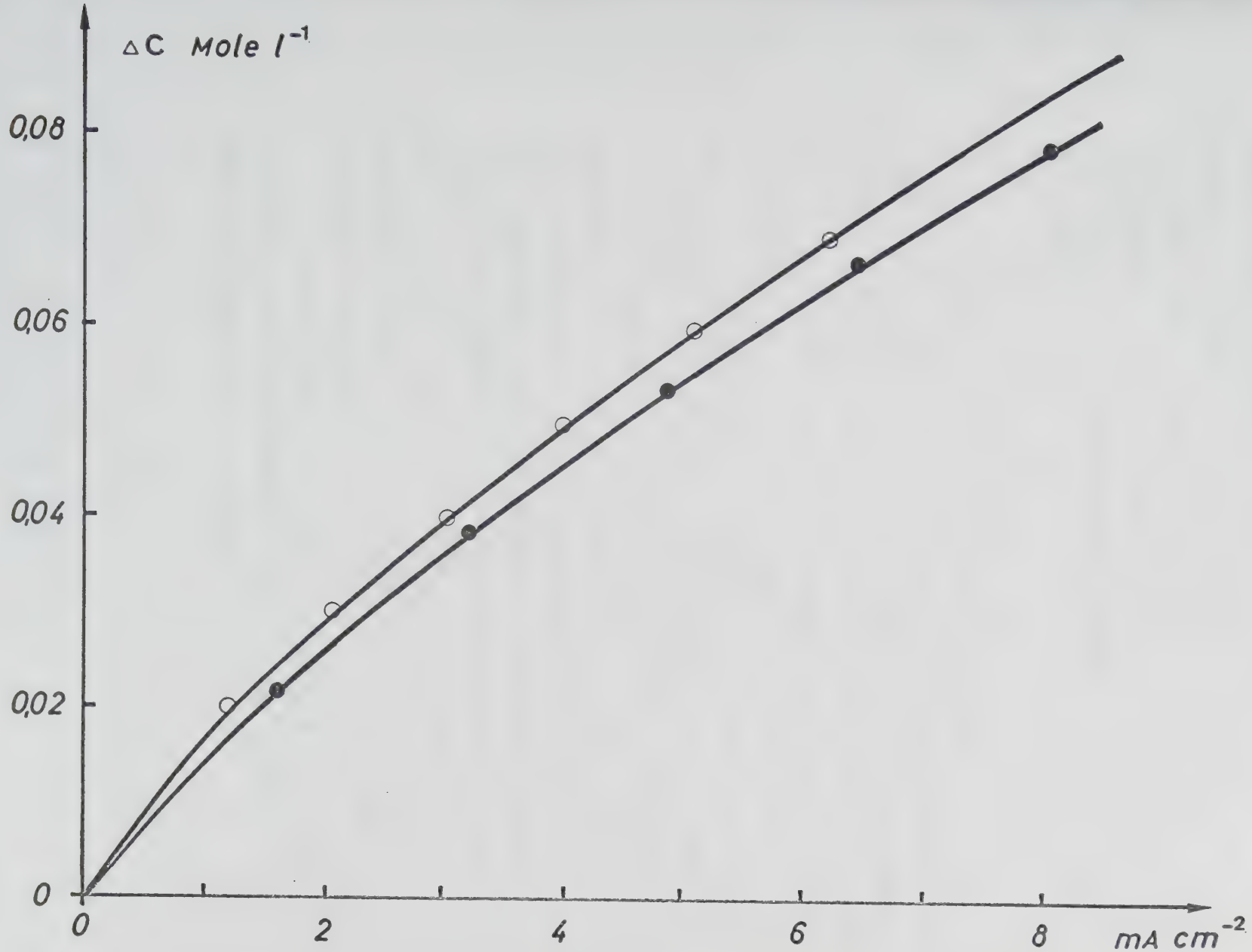


Fig. 3 : évolution des différences de concentration dans les couches de diffusion en fonction de la densité de courant. ● Méthode DICET, O Méthode EQUI.

2) Mesure du transport d'eau

Sur le tableau II et la figure 4, nous avons comparé les flux d'eau obtenus pour les différents profils en fonction de ΔC, que cet écart de concentration soit obtenu par imposition de deux concentrations différentes, ou qu'il résulte de l'action du champ électrique . Nous analyserons successivement chacune des courbes .

a) cas du profil (a)

Comme le montre la courbe (a), figure 4, le flux d'eau n'est pas proportionnel à ΔC et présente une osmose anormale négative . Ce phénomène est fréquemment observé avec des membranes échangeuses d'ions. (11),(14).

Ce comportement peut s'expliquer par de fortes dépendances entre le flux de sel et le flux d'eau .

L'équation |3-12| montre à l'évidence que le flux volumique est composé d'une contribution proportionnelle à la différence de concentration imposée et d'un flux dépendant de la perméabilité au sel du système pour un couple de concentration donné . Comme les coefficients ω et ξ des équations |3-12| et |3-13|peuvent être considérés en première approximation comme dépendant peu des concentrations, on est amené à conclure à une diminution importante de P_2 pour les forts gradients de concentration . Ceci est généralement observé pour des membranes assez fortement chargées (11).

Cette chute de P_2 est attribuée à la différence de potentiel créée par les concentrations de part et d'autre de la membrane .

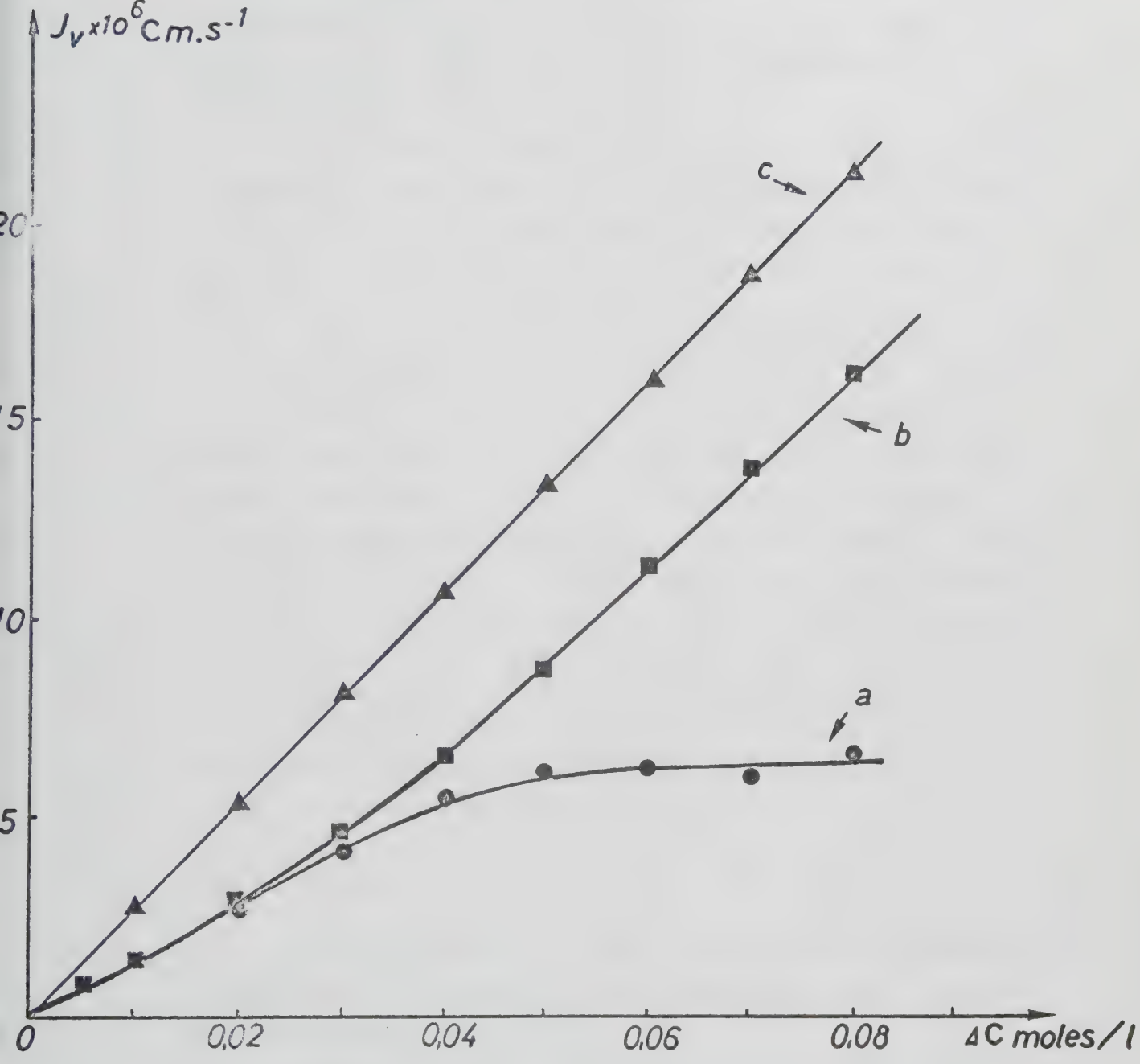


Fig. 4 : Evolution du flux en fonction de la différence de concentration dans les couches de diffusion .

flux osmotique (a)

flux électroosmotique méthode EQUI (b)

flux électroosmotique méthode DICET (c)

b) Cas du profil (b)

La courbe (b) de la figure 4 représente la variation du flux d'eau en fonction de ΔC . Dans ce cas, J_V , en accord avec |3-13| est sensiblement proportionnel à $\Delta C^{5/4}$.

Le tracé du nombre de transport d'eau figure 5,b en fonction de la densité de courant montre qu'aux erreurs expérimentales près t_{OE} est bien constant (comme le prévoit |3-14|), dans le domaine étudié et est égal à 12.

Il semble donc que nous ayons bien obtenu l'équiconcentration souhaitée .

A titre de comparaison, nous avons fait la mesure des flux électroosmotiques avec des concentrations identiques de part et d'autre de la membrane, mais en agitant fortement les solutions, comme il est fait habituellement . Dans ce cas, nous avons également trouvé un nombre de transport d'eau indépendant de la densité de courant, mais égal à 19 . Cet écart peut s'expliquer par le fait que la polarisation de concentration ne peut jamais être négligée et que l'on a toujours un profil du type (c) .

D'après l'équation |3-16|

$$t_{OD} = t^{*}_{OE} + 2 \frac{\omega F}{V_O} \cdot \frac{\Delta C}{I}$$

Si l'agitation provoque une convection purement laminaire, le rapport $\frac{\Delta C}{I}$ est indépendant de I jusqu'à une polarisation moyenne de 50%.

t^{*}_{OE} et ω peuvent être considérés comme constants et de plus $t^{*}_{OE} \simeq t_{OE}$.Le passage de 12 à 19 des nombres de transport d'eau serait donc dû au deuxième terme de l'équation |3-16|. D'où l'importance du rapport $\Delta C/I$

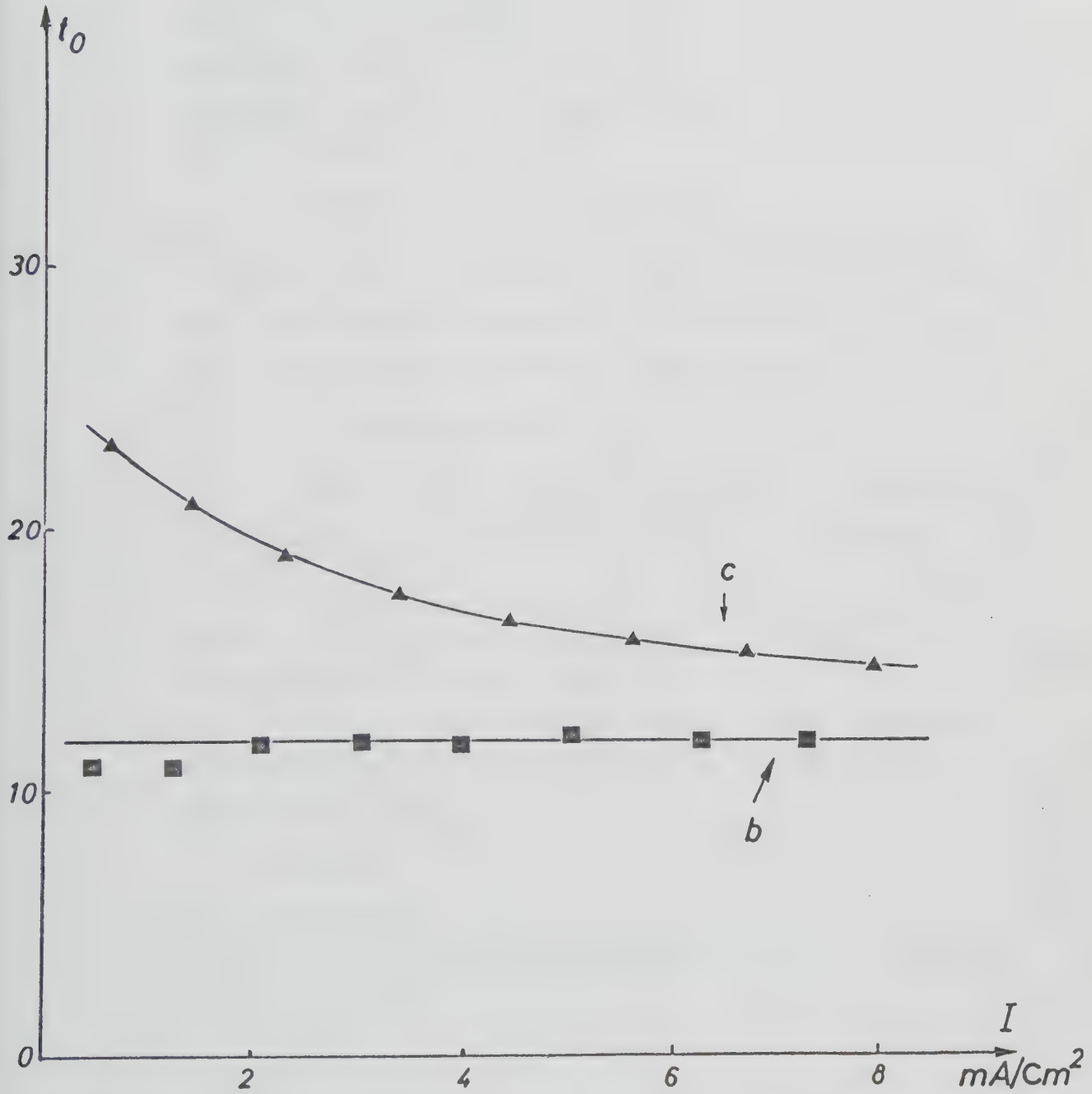


Fig. 5 : évolution du nombre de transport d'eau en fonction de la densité de courant imposée.

■ méthode EQUI

▲ méthode DICET

et de la relation entre ΔC et I. En accord avec des calculs d'hydrodynamique, plus la convection est importante, plus le rapport $\Delta C/I$ est petit, cependant l'expérience ne peut permettre de rendre ce paramètre totalement négligeable . Par exemple, nous avons observé que pour une vitesse linéaire d'écoulement de la solution le long de la membrane, de 20 $cm.s^{-1}$, on obtenait seulement une dépolarisation de 75% pour $I = 8\ mA/cm^2$,

La mesure du flux d'eau dans le cas de profil de la méthode EQUI apparait donc comme un moyen de s'affranchir des erreurs systématiques introduites par les films de diffusion et conduit donc au nombre de transport d'eau purement électroosmotique .

c) cas du profil (c)

Dans ce cas complexe le nombre de transport d'eau dépend fortement de la densité de courant . (courbe C, figure 5) .

La discussion des résultats dans le cas du profil (b) a montré que le transport d'eau est fortement affecté par le rapport $\Delta C/I$.

On peut expérimentalement et avec une bonne approximation (tableau II) relier ΔC et I selon une relation du type :

$$\Delta C \simeq K_D\ I^{4/5} \qquad |3\text{-}17|$$

(la différence entre K_D et K_E qui apparait sur le tableau I I provient du deuxième terme de l'équation |3-3|.

En combinant |3-16| et |3-17| on obtient :

$$t_{OD} \simeq T^{*}_{OE} + \frac{\omega F}{V_O} \frac{K_D}{I^{1/5}} \qquad |3\text{-}19|$$

Le tracé du nombre de transport en fonction de $I^{-1/5}$, figure 6, conduit à une droite comme le prévoit cette équation .

D'autres auteurs ont observé une dépendance entre le nombre de transport d'eau et la densité de courant (4)(19) qu'une agitation insuffisante aux interfaces de la membrane pourrait expliquer .

Ceci est particulièrement vrai pour GEORGE et COURANT (19) qui indiquent que dans leurs expériences une seule interface de la membrane est soumise à l'agitation .

Comme nous l'avons vu précédemment, LAKSHIMINARAYANAIAH et coll. (4), désirant également s'affranchir de la polarisation ont utilisé une technique impulsionnelle .

Malheureusement, la méthode qu'ils proposent ne résiste pas à une analyse chronopotentiométrique de la formation des couches de polarisation .

Le temps d'établissement d'une polarisation ΔC à l'interface de la membrane est donné par l'expression :

$$t = \frac{F^2 \pi D}{4 (t_1 - t_1^{\circ})^2} \left(\frac{\Delta C}{I}\right)^2$$

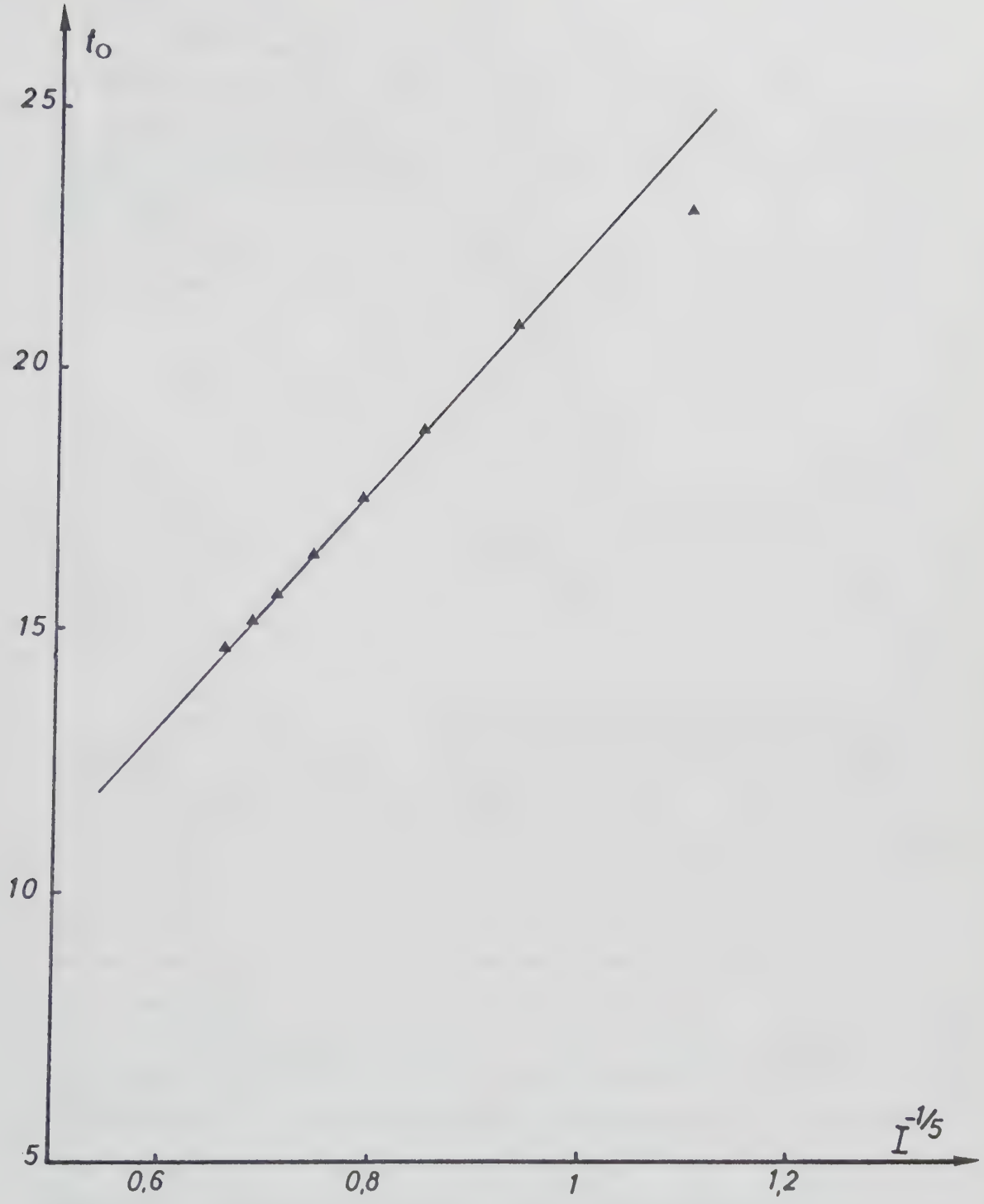


Fig. 6 : variation du nombre de transport d'eau, obtenu par la méthode DICET, en fonction de $I^{-1/5}$ (la densité de courant étant exprimée en mA cm^{-2}) .

Le terme $\Delta C/I$ varie en fonction de la convection se développant aux interfaces .Il est aisé de voir que la couche de diffusion atteint un régime quasi stationnaire d'autant plus vite que l'agitation est plus importante .

Si on effectue le calcul, par exemple, dans les conditions de convection naturelle suivantes :

$NaCl = 10^{-2}M$

$\Delta C = 5.10^{-3}M$

$I = 0,33\ mA/cm^2$

t trouvé est 67 s

Mais si $\Delta C/I$ est diminué d'un facteur 10 sous l'effet d'une convection forcée, le temps devient 0,67 s.

Comme dans les expériences de LAKSHIMINARAYANAIAH le temps de passage du courant est 30 secondes et comme la convection imposée semble se situer dans une zone transitoire entre la convection naturelle et forcée, (les auteurs n'indiquent malheureusement pas l'ordre de grandeur de leur couche hydrodynamique) les couches de polarisation ont le temps de se former dès le début de l'expérience .

Nous pensons donc que la variation du nombre de transport d'eau observée par ces auteurs est dûe à l'effet de la polarisation aux interfaces de la membrane, polarisation qui par les modifications des concentrations interfaciales fait intervenir osmose et rétrodiffusion .

VI. CONCLUSION

L'utilisation d'une méthode de mesure et de contrôle des profils de concentration aux interfaces a permis de réaliser la mesure du flux électroosmotique pur à travers une membrane échangeuse d'ions .

Par rapport aux résultats antérieurs de la littérature, cette méthode présente l'avantage de mettre en évidence l'influence fondamentale de la polarisation aux interfaces et en particulier du rapport $\Delta C/I$ sur les nombres de transport d'eau mesurés,

Les résultats obtenus avec la méthode EQUI conduisent à un nombre de transport d'eau indépendant de la densité de courant . Ceci est parfaitement en accord avec la théorie pour $(C^{\circ}_{(II)} - C^{\circ}_{(I)})$nul .

Pourtant ces mesures ont été effectuées en convection naturelle en imposant des concentrations interfaciales égales , Ce n'est donc pas le régime de convection qui est important pour l'obtention d'une électroosmose pure, mais <u>l'égalité des concentrations interfaciales</u> .

Nous avons également montré que le fait de trouver un nombre de transport d'eau indépendant de I et ceci en convection forcée en négligeant les films, n'était pas un critère de mesure de l'électroosmose pure ,

En effet dans ce cas, d'après les lois hydrodynamiques $\Delta C/I$ est indépendant de I, <u>mais</u> $(C_{(II)}-C_{(I)})$ <u>non nul</u> . Conformément à l'équation |3-17|, le nombre de transport d'eau est dans ce cas bien constant mais supérieur, à cause de la polarisation résiduelle , à la valeur que l'on obtient par la méthode EQUI . Il en résulte que les conditions expérimentales de la

méthode EQUI sont les seules qui soient en accord avec les nécessités théoriques de mesure d'un flux électro-osmotique pur .

Toutefois, pour atteindre une plus grande précision dans le contrôle des concentrations interfaciales cette méthode se heurte encore à une difficulté car, ni la convection forcée, ni la convection naturelle verticale ne permettent d'obtenir des couches de polarisation répondant à notre modèle en tous les points de la surface de membrane . Les bons résultats obtenus semblent néanmoins montrer que les profils de concentration ne sont pas trop dispersés . Des améliorations de la méthode de contrôle des concentrations interfaciales sont en cours de développement par BOURDILLON .

Dans le cas de la méthode DICET, c'est-à-dire lorsque l'on suit l'évolution du transport d'eau apparent pour une polarisation connue, le nombre de transport a été trouvé fonction de $I^{-1/5}$. Le rapport $\Delta C/I$ permet encore d'expliquer cette loi de variation par l'intermédiaire des résultats de convection naturelle .

Dans tous les cas, des considérations de polarisation et de contrôle des concentrations interfaciales permettent donc d'expliquer les allures de courbes obtenues.

En conséquence, nous pensons que certains résultats ininterprétés parus dans la littérature peuvent s'expliquer par le fait que les auteurs ne font pas intervenir l'influence de $\Delta C/I$ et donc de la polarisation même lorsqu'elle est faible .

En particulier, les dépendances du nombre de transport d'eau avec la densité de courant signalées dans la littérature pourrait provenir d'une agitation

insuffisante pour que ΔC/I soit constant (zone transitoire de convection naturelle et forcée).

Une analyse cinétique fondée sur les équations de NERNST - PLANK a été développée (29) et conduit à des conclusions en accord avec cette approche. Néanmoins, cette interprétation est limitée à des membranes à densité de charge élevée et à perméabilité à l'eau modérée.

Dans le cas de membranes fortement perméables, des résultats récents de LORIMER (30) peuvent suggérer d'autres interprétations de la dépendance du nombre de transport d'eau en fonction de la densité de courant.

APPENDICE A

En notation matricielle les équations |3-6| et |3-7| prennent la forme :

$$X = R\ J \qquad A_1$$

$$J = L\ X \qquad A_2$$

où X est un vecteur dont les composantes sont les Δn_K et J un vecteur dont les composantes sont les densités de flux J_i, R est la matrice des coefficients R_{ki} et L la matrice des coefficients phénoménologiques L_{ik}.

Les relations d'ONSAGER se traduisent en notation matricielle

par $$R = \tilde{R} \qquad A_3$$

$$L = \tilde{L} \qquad A_4$$

c'est-à-dire que la matrice des coefficients L_{ik} ou R_{ki} est égale à sa transposée .

Il existe en outre une relation entre les coefficients L_{ik} et R_{ki} .

En effet, si on introduit, l'équation A_2 dans A_1, on a

$$X = R\ L\ X \qquad A_5$$

qui impose

$$R\ L = U \qquad A_6$$

où U est la matrice unité .

ou bien $L\ R = U = L\ R$ A_7

par application des relations d'ONSAGER

on a donc $L = R^{-1}$ ou $R = L^{-1}$ A_8

d'où $R_{ik} = \frac{|L_{ik}|}{|L|}$ A_9

$|L_{ik}|$ est le mineur ik et $|L|$ est le déterminant de la matrice L .

en écrivant le flux d'eau à partir de|3-7| on a :

$$J_o = L_{oo}\ \Delta\mu_o + L_{o1}\ \Delta n_1 + L_{o2}\ \Delta n_2 \qquad A_{10}$$

$$\Delta n_1 = \frac{|L_{1O}|}{|L|}\ J_o + \frac{|L_{11}|}{|L|}\ J_1 + \frac{|L_{12}|}{|L|}\ J_2 \qquad A_{11}$$

$$\Delta n_2 = \frac{|L_{2o}|}{|L|}\ J_o + \frac{|L_{21}|}{|L|}\ J_1\ \frac{|L_{22}|}{|L|}\ J_2 \qquad A_{12}$$

en introduisant A_{11} et A_{12} dans A_{10} et en réarrangeant ;

on obtient :

$$J_o = -A\ \Delta\mu_o + B\ J_i + G\ J_2 \qquad A_{13}$$

avec $$A = -\frac{|L|}{|L_{oo}|} \qquad A_{14}$$

$$B = \frac{L_{o1}|L_{11}| + L_{o2}\ |L_{21}|}{L_{oo}\ |L_{oo}|} \qquad A_{15}$$

$$G = \frac{L_{o1}\ |L_{12}| + L_{o2}\ |L_{22}|}{L_{oo}\ |L_{oo}|} \qquad A_{16}$$

Les coefficients A,B,G sont des combinaisons des coefficients phénoménologiques . Bien que ces derniers ne soient pas fonction des gradients de potentiels électrochimiques , ils n'en sont pas moins fonction de la concentration (20) . De plus, la nature des coefficients A,B,G montre que l'électroosmose est un phénomène complexe qui fait intervenir les intéractions entre toutes les espèces présentes dans la membrane .

BIBLIOGRAPHIE

(1) M.R. PETERSON, H.P. GREGOR, J. Electrochim. Soc., 106, 1051 (1959)

(2) E. GLUEKAUF, R.E. WATTS, Proc. Roy. Soc. A 268,339 (1962)

(3) P.H. BARY, A.B. HOPE, Biophysical Journal, 9, 700,729 (1969)

(4) N. LAKSHMINARAYANAIAH,"Transport Phenomenas in Membranes", Academic Press (1969)

(5) V.G. LEVICH " Physicochemical Hydrodynamics",Prentice Hall, (1962)

(6) C. BOURDILLON, M. METAYER et E. SELEGNY, J. Chim. Phys. 70, 722 (1973)

(7) M. METAYER, C. BOURDILLON et E. SELEGNY, Desalination, 13, 2 (1973)

(8) B.A. COOKE, Electrochim. Acta , 3, 307 (1961), 4, 179 (1961)

(9) J.B. AGAR, Disc. Farad. Soc., 1, 26 (1947)

(10) F. HELLFERICH "Ion Exchange", Mac Graw Hill, (1962)

(11) M. TAZAKA, Y. KONDO, M. NAGASAWA, J. Phys. Chem., 73, 3181 (1969)

(12) E. GRIM, K. SOLNER, J. Gen. Physiol., 40, 887 (1957)

(13) Y. TOYOSHIMA, Y. KOBATAKE, H. FUJITA, Trans. Farad. Soc. 62, 2828 (1967)

(14) Y. KOBATAKE, H. FUJITA, Kolloïd. Z. 196, 58 (1964)

(15) K. SOLNER, Z. Electrochem. 36, 234 (1930)

(16) O. KEDEM, A. KATCHALSKY, J. Gen. Physiol. 45, 143 (1961)

(17) W. DORST, A. STAVERMAN, Rec. Trav. Chim. 83, 1329 (1964)

(18) A.S. TOMBALAKIAN, H.J. BARTON, W.F. GRAYDON, J. Phys. Chem., 66, 1006 (1962)

(19) J.H.B. GEORGE, R.A. COURANT, J. Phys. Chem. 71, 246 (1967)

(20) A. KATCHALSKY et P. CURRAN, "Non Equilibrium Thermodynamics in Biophysics" , Harvard University Press (1965)

(21) L. ONSAGER, Phy. Rev. 37, 405 (1931) et 38, 2265 (1931)

(22) R. ROBINSON and R. STOKES "Electrolyte solutions" Butterworths (1970)

(23) N. LAKSHMINARAYANAIAH, V.SUBRAHMANYAN, J. Phys. Chem. 72, n°4, 1253 (1968)

(24) R. SCHLOGL, Z. Physik.Chem. Frankfurt, 1, 305 (1954)

(25) M. SCATTERGOOD et E.N. LIGHTFOOT, Trans. Farad. Soc. 64, 1135 (1968)

(26) P. MEARES and K.R. PAGES, Mathematical and Physical Analysis, 272 A, 1219 (1972)

(27) M. DEMARTY et E. SELEGNY, Chap. II, à paraitre dans J. Chim. Phys.

(28) M. DEMARTY et E. SELEGNY, C.R.Acad. Sc., Paris, 276, p. 1549, 1973, série C

(29) C. RIPOLL, M. DEMARTY et E. SELEGNY, Chap. IV, à paraitre dans J. Chim. Phys.

(30) J.W. LORIMER, Communication privée

(31) Y. KOBATAKE et N. KAMO, 4th International Symposium on Fresh Water from the Sea, Vol. 3, 91-98, 1973, E. et E. DELYANMS Editeurs, Athens .

(32) W.J. Mc HARDY, P. MEARES, A.H. SUTTON, J.F. THAIN, J. of Colloïd and Interface Sc., 29, 1, 116 (1969)

CHAPITRE IV

MODELE POUR L'INTERPRETATION DE L'INFLUENCE DES COUCHES DE POLARISATION SUR LES NOMBRES DE TRANSPORT D'EAU.

PLAN

I. INTRODUCTION

II. THEORIE

III. DISCUSSION ET CONFRONTATION AVEC L'EXPERIENCE

1) Cas de la convection naturelle

2) Cas de la convection forcée

IV. CONCLUSION

LISTE DES SYMBOLES

a	:	coefficient numérique équation |4-20|
a_s	:	activité du sel
g	:	accélération de la pesanteur
h	:	hauteur de la membrane
ℓ	:	épaisseur de la membrane
t_i	:	nombre de transport d'un ion dans le système défini par |4-3|
t_i°	:	nombre de transport d'un ion en solution
$t_{o(app)}$	:	nombre de transport d'eau apparent
t_{ob}	:	nombre de transport d'eau barycentrique
t_{os}	:	nombre de transport défini par |4-10|
U_b	:	vitesse barycentrique
A_1, A_2	:	constantes
$\overline{C}_i$	:	molarité d'un ion dans la membrane (solution intersticielle)
$\overline{C}_{i(e)}$	:	molarité d'un ion dans la membrane à l'équilibre
$C(I)$, $C(II)$	:	concentrations interfaciales définies par la fig.1
$\overline{C}(I)$,$\overline{C}(II)$	:	concentrations interfaciales définies par la fig.1
$C°(I)$, $C°(II)$	:	concentrations des solutions définies par la fig.1
ΔC	:	différence de concentration dans un film de NERNST, fig.1
$\overline{D}_i$	:	coefficient de diffusion d'un ion dans la membrane
$\overline{D}_{i(e)}$	:	coefficient de diffusion d'un ion dans la membrane à l'équilibre
$\overline{D}_i^*$	:	coefficient de diffusion d'un ion défini par |4-7||4-8|
$\overline{D}_s^*$	:	coefficient de diffusion du sel défini par |4-9|
D_s	:	coefficient de diffusion du sel en solution simple
F	:	Faraday
I	:	densité de courant
$(J_i)_b$	:	flux de l'espèce i par rapport au centre des masses
$(J_i)_c$	:	flux de l'espèce i par rapport à la cellule
$(J_v)_c$	:	flux volumique par rapport à la cellule
K_E , K_D	:	coefficients de proportionnalité entre I et $\Delta C^{5/4}$ en convection naturelle dans les profils (a) et (b) fig. 2

M_i	:	masse molaire de l'espèce i
N	:	nombre d'Avogadro
P	:	pression
R	:	constante des gaz parfaits
T	:	température
$\overline{V}_i$	:	volume molaire partiel de l'espèce i
X	:	capacité de la membrane
α	:	coefficient de densité de l'électrolyte
γ	:	coefficient d'activité dans l'échelle molaire
δ	:	épaisseur de la couche de NERNST
δ_o	:	épaisseur de la couche hydrodynamique
η_i	:	potentiel électrochimique de l'espèce i
$\overline{\eta}_i$	:	potentiel électrochimique de l'espèce i dans la membrane
μ_i	:	potentiel chimique de l'espèce i
ν	:	viscosité cinématique
σ	:	rapport des coefficients de diffusion défini par [4-10]
$\sigma_{(e)}$	:	rapport des coefficients de diffusion à l'équilibre
ϕ	:	fraction volumique de la solution dans la membrane
φ	:	potentiel électrique
0,1,2,3	:	indices correspondant respectivement à l'eau, le cation, l'anion et le sel .

I. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les résultats expérimentaux des mesures de nombre de transport d'eau obtenues pour différents profils de concentration aux interfaces membrane/solution . Ici nous nous proposons de développer un modèle permettant de rendre compte quantitativement des phénomènes observés.

Plusieurs théories de l'électroosmose existent ; nous pouvons schématiquement les classer en trois catégories :

a) *les théories simplifiées considérant que l'eau est transportée par les ions sous forme d'eau d'hydratation (2)(3)(4).*

b) *les théories basées sur les principes de la thermodynamique des processus irréversibles ; elles font intervenir les coefficients d'intéractions entre les différentes espèces présentes dans la membrane (5)(6)(7).*

c) *les théories thermodynamiques calculant le flux volumique à partir des équations de NERNST-PLANCK; la vitesse barycentrique intervenant dans ces équations est obtenue par résolution de l'équation de NAVIER-STOKES, généralement à l'aide d'un modèle capillaire pour la membrane (8)(9)(10).*

Citons en outre le calcul de MANNING à l'aide d'un modèle de réseau à charges discrètes (11).

Hormis la thermodynamique des processus irréversibles qui requiert la connaissance de tous les coefficients phénoménologiques comme nous l'avons vu au chapitre précédent, aucune de ces théories n'a été développée dans

le but de rendre compte de la variation du nombre de transport d'eau avec la densité de courant qui a été observée par plusieurs auteurs (12)(13)(14); elles supposent toutes que la polarisation est négligeable et ne tiennent aucun compte du type de convection aux interfaces membrane/solution; avec une interprétation théorique simple, nous allons montrer que ces facteurs conditionnent précisément le flux électroosmotique . Nous verrons que la polarisation de concentration, même si elle est faible, ne peut être négligée .

II. THEORIE

Le système isotherme et isobare étudié est constitué d'une membrane échangeuse de cations séparant des solutions d'un électrolyte 1-1 (fig.1).

Les films de polarisation formés lors du passage du courant sont décrits dans l'hypothèse de NERNST.

Dans le calcul qui va suivre, nous assimilerons la membrane à un milieu à deux phases : phase solution intersticielle, phase formée par la matrice. Nous supposerons qu'il n'existe pas de couplage entre les flux qui seront décrits par les équations de NERNST - PLANCK. Le système sera toujours dans ce qui suit considéré comme à l'état stationnaire.

Au chapitre II équation |2-10| , nous avons montré que le nombre de transport d'eau peut se mettre sous la forme :

$$t_{o(app)} = t_{os} + t_{ob} \qquad |4\text{-}1|$$

Dans une première étape, nous allons relier t_{ob} au nombre de transport t_1 du contre-ion et à la différence de potentiel chimique du sel existant aux interfaces de la membrane. Les flux définis par rapport au barycentre $(J_i)_b$ seront exprimés par l'équation unidimensionnelle de NERNST - PLANCK :

$$(J_i)_b = - \frac{\bar{D}_i \bar{C}_i}{RT} \cdot \frac{d\bar{\eta}_i}{dx} \qquad |4\text{-}2|$$

dans laquelle $\bar{D}_i$ représente le coefficient de diffusion effectif de l'espèce i dans la membrane ; il intègre toutes les interactions électrostatiques et le facteur de tortuosité.

Dans un souci de généralité, nous le considérons dépendant de la concentration.

$\bar{\eta}_i$ est le potentiel électrochimique de l'espèce i dans la membrane défini par la relation bien connue :

$$\bar{\eta}_i = \bar{\mu}_i + Z_i F\bar{\varphi} + \bar{V}_i P$$

dans laquelle $\bar{\mu}_i$ est le potentiel chimique, $\bar{\varphi}$ le potentiel électrique, P la pression et Z_i la valeur algébrique de la charge de l'ion .

On peut donc écrire pour un électrolyte 1-1

$$\frac{F(J_1)_c}{I\bar{V}_o} = \frac{t_1}{\bar{V}_o} = -\frac{F}{\bar{V}_o I} \cdot \frac{\bar{D}_1\bar{C}_1}{RT} \cdot \frac{d\bar{\eta}_1}{dx} + \bar{C}_1\, t_{ob}$$

$$-\frac{F(J_2)_c}{I\,\bar{V}_o} = \frac{t_2}{\bar{V}_o} = \frac{F}{\bar{V}_o I}\ \frac{\bar{D}_2\bar{C}_2}{RT} \cdot \frac{d\bar{\eta}_2}{dx} - \bar{C}_2\, t_{ob} \qquad |4\text{-}3|$$

t_{ob} est fonction de la vitesse barycentrique U_b (cf |2-10|)
A l'état stationnaire t_1 et t_2 sont constants. Par contre, U_b vitesse barycentrique définie par :

$$U_b = \frac{\sum_i M_i\ (J_i)_c}{\sum_i \bar{C}_i\, M_i}$$

est une fonction de la position dans la membrane .
Cependant pour une membrane échangeuse d'ions en présence de solution diluée, le dénominateur étant constant à l'état stationnaire, on admet que U_b est une constante indépendante de la position dans la membrane .
Remarquons que cette approximation sera d'autant plus justifiée que les gradients de concentration dans la membrane sont faibles .
On intègre les équations |4-3| sur toute l'épaisseur ℓ dans la membrane :

$$t_1 \frac{\ell}{\bar{V}_o} = -\frac{F}{\bar{V}_o IRT} \int_{o+}^{\ell-} \bar{D}_1\bar{C}_1 \frac{d\bar{\eta}_1}{dx}\, dx + t_{ob} \langle \bar{C}_1 \rangle \ell \qquad |4\text{-}4|$$

$$t_2 \frac{\ell}{\bar{V}_o} = \frac{F}{\bar{V}_o \, IRT} \int_{o+}^{\ell-} \bar{D}_2 \bar{C}_2 \frac{d\eta_2}{dx} \, dx - t_{ob} \langle \bar{C}_2 \rangle \ell \qquad |4\text{-}4|$$

$$\langle \bar{C}_i \rangle = \frac{1}{\ell} \int_{o+}^{\ell-} \bar{C}_i(x) dx$$

En utilisant la formule de la moyenne, on peut de plus écrire :

$$\int_{o+}^{\ell-} \bar{D}_1 \bar{C}_1 \frac{d\eta_1}{dx} \, dx = \bar{D}_1(\lambda) \bar{C}_1(\lambda) \, \Delta\bar{\eta}_1 \quad \lambda \in]o, \ell[$$

$$\int_{o+}^{\ell-} \bar{D}_2 \bar{C}_2 \frac{d\bar{\eta}_2}{dx} \, dx = \bar{D}_2(\mu) \, \bar{C}_2(\mu) \, \Delta\bar{\eta}_2 \quad \mu \in]o, \ell[\qquad |4\text{-}5|$$

avec : $\Delta\bar{\eta}_i = \int_{o+}^{\ell-} d\bar{\eta}_i$

Si l'on tient compte de la continuité des potentiels électrochimiques aux interfaces

$$\Delta\bar{\eta}_i = \Delta\eta_i$$

et de $\Delta\eta_1 + \Delta\eta_2 = \Delta\mu_s$, différence de potentiel chimique du sel aux interfaces pour un système isobare, on obtient en combinant les équations |4-4| :

$$t_{ob} \cdot \left[\frac{\bar{C}_1}{\bar{D}_1(\lambda)\bar{C}_1(\lambda)} + \frac{\bar{C}_2}{\bar{D}_2(\mu)\ \bar{C}_2(\mu)} \right] =$$

$$\frac{1}{V_o} \cdot \left(\frac{t_1}{\bar{D}_1(\lambda)\ \bar{C}_1(\lambda)} - \frac{t_2}{\bar{D}_2(\mu)\ \bar{C}_2(\mu)} \right) + \frac{F}{\bar{V}_o\ IRT\ell} \Delta\mu_s \qquad |4\text{-}6|$$

Avec les définitions suivantes :

$$\bar{D}_1^* = \bar{D}_1(\lambda)\ \frac{\bar{C}_1(\lambda)}{\langle \bar{C}_1 \rangle} \qquad |4\text{-}7|$$

$$\bar{D}_2^* = \bar{D}_2(\mu)\ \frac{\bar{C}_2(\mu)}{\langle \bar{C}_2 \rangle} \qquad |4\text{-}8|$$

$$D_s^* = \frac{\bar{D}_1^*\ \bar{D}_2^*}{\bar{D}_1^* + \bar{D}_2^*} \qquad |4\text{-}9|$$

$$\sigma = \frac{\bar{D}_1^*}{\bar{D}_2^*} \qquad |4\text{-}10|$$

En tenant compte de :

$$\Delta\mu_s = RT \ln \frac{a_s(II)}{a_s(I)} \qquad |4\text{-}11|$$

expression dans laquelle $a_s(II)$ et $a_s(I)$ sont les activités du sel dans la solution respectivement à l'interface membrane/compartiment II et membrane/compartiment I , on obtient finalement :

$$t_{ob} = \frac{\bar{D}_s^*}{\bar{V}_o}\left(\frac{t_1}{\bar{D}_1\langle\bar{C}_1\rangle} - \frac{t_2}{\bar{D}_2\langle\bar{C}_2\rangle}\right) + \frac{F\bar{D}_s^*}{\bar{V}_o \ell I}\ln\frac{a_s(II)}{a_s(I)} \qquad |4\text{-}12|$$

ou encore en utilisant la définition |4-10| :

$$t_{ob} = \frac{1}{(1+\sigma)\bar{V}_o}\left(\frac{t_1}{\langle\bar{C}_1\rangle} - \frac{t_2\sigma}{\langle\bar{C}_2\rangle}\right) + \frac{\sigma\bar{D}_2^*}{(1+\sigma)\bar{V}_o}\frac{F}{\ell I}\ln\frac{a_s(II)}{a_s(I)} \qquad |4\text{-}13|$$

Les expression |4-12| ou |4-13| constituent bien une relation entre t_{ob} et t_1 . Pour aller plus loin, utilisons la constance des flux $(J_i)_c$ à l'état stationnaire.

Le flux du contre-ion dans un film de NERNST peut s'écrire :

$$\frac{t_1 I}{F} = (J_1)_c = t_1^\circ(I)\frac{I}{F} + D_s(I)\frac{\Delta C}{\delta} + C(I)(J_v)_c$$

Expression dans laquelle t_1° est le nombre de transport du cation en solution, D_s le coefficient de diffusion de l'électrolyte, δ l'épaisseur de la couche de NERNST et ΔC la différence de concentration dans le film de NERNST.

A l'interface II, on a :

$$\frac{t_1 I}{F} = (J_1)_c = t_1^\circ(II)\,\frac{I}{F} + D_s(II)\,\frac{\Delta C}{\delta} + C(II)(J_v)_c$$

Soit en faisant la moyenne arithmétique et en tenant compte des définitions précédentes :

$$t_1 = \frac{t_1^\circ(I) + t_1^\circ(II)}{2} + \frac{D_s(I) + D_s(II)}{2}\cdot\frac{\Delta C}{I\delta} + \bar{V}_o\,\frac{C(I)+C(II)}{2}\,t_{o(app)}$$

Si $C = \frac{C(I) + C(II)}{2}$, on admettra que les valeurs moyennes des coefficients de diffusion et des nombres de transport des équations précédentes sont égales aux valeurs de D_s et t_1° pour l'électrolyte considéré à la concentration C.

Par suite, on peut écrire :

$$t_1 = t_1^\circ + D_s\,\frac{\Delta C}{\delta} + \bar{V}_o C\; t_{o(app)} \qquad |4\text{-}14|$$

En reportant l'expression |4-14| dans |4-13 |et en tenant compte de |4-1| , on obtient enfin :

$$p\; t_{o(app)} = t_{os} + \frac{1}{(1+\sigma)\bar{V}_o}\left[\frac{t_1^\circ}{\langle\bar{C}_1\rangle} - \frac{t_2^\circ\,\sigma}{\langle\bar{C}_2\rangle} + FD_s\left(\frac{1}{\langle\bar{C}_1\rangle} + \frac{\sigma}{\langle\bar{C}_2\rangle}\right)\frac{\Delta C}{I\delta}\right]$$

$$+ \frac{\sigma\,\bar{D}_2^*}{(1+\sigma)\,\bar{V}_o}\,\frac{F}{\ell I}\,\ln\,\frac{a_s(II)}{a_s(I)} \qquad |4\text{-}15|$$

avec :

$$p = 1 - \frac{C}{1+\sigma}\left(\frac{1}{\langle\bar{C}_1\rangle} + \frac{\sigma}{\langle\bar{C}_2\rangle}\right)$$

Pour simplifier la discussion de ce résultat, on notera :

$$G(I) = \frac{\sigma D_2^*}{p(1+\sigma)\bar{V}_o} \cdot \frac{F}{\ell_I} \cdot \ln \frac{a_s(II)}{a_s(I)} \qquad |4\text{-}16|$$

Ce terme représente l'influence de la différence de potentiel chimique aux interfaces de la membrane sur le nombre de transport d'eau .

$$E(I) = \frac{1}{p(1+\sigma)\bar{V}_o} \left[\frac{t_1^\circ}{\langle \bar{C}_1 \rangle} - \frac{t_2^\circ \sigma}{\langle \bar{C}_2 \rangle} + FD_s \left(\frac{1}{\langle \bar{C}_1 \rangle} + \frac{\sigma}{\langle \bar{C}_2 \rangle} \right) \frac{\Delta C}{I\delta} \right] \qquad |4\text{-}17|$$

L'équation |4-15| devient alors :

$$t_{o(app)} = \frac{t_{os}}{p} + E(I) + G(I) \qquad |4\text{-}18|$$

Avant de discuter les conséquences de ces calculs et de les confronter à l'expérience, on peut faire deux remarques :

1) Si l'on considère une membrane séparant deux solutions d'un électrolyte de même molarité et si l'on suppose qu'il n'y a ni polarisation ni convection dans la membrane ($U_b = 0$),

alors $\langle \bar{C}_1 \rangle = \bar{C}_{1(e)}$ = molarité du contre-ion dans la membrane à l'équilibre .

$\langle \bar{C}_2 \rangle = \bar{C}_{2(e)}$ = molarité du co-ion dans la membrane à l'équilibre.

$$\sigma = \sigma_e = \frac{\overline{D}_{1(e)}}{\overline{D}_{2(e)}} = \text{rapport des coefficients de diffusion à l'équilibre .}$$

Dans ces conditions la formule |4-12| se réduit à :

$$t_1 = \frac{\overline{D}_{1(e)}\ \overline{C}_{1(e)}}{\overline{D}_{1(e)}\ \overline{C}_{1(e)} + \overline{D}_{2(e)}\ \overline{C}_{2(e)}} = t_{1(app)}$$

qui est l'expression du nombre de transport du contre-ion dans le cas le plus simple . Ce nombre de transport est généralement appelé nombre de transport apparent .

2) Si l'on admet maintenant la convection dans la membrane, la formule |4-12| se réduit à :

$$t_1 = t_{1(app)} + V_o t_{ob} \chi \left(\overline{t}_{2(app)} + \frac{\overline{C}_{2(e)}}{\chi} \right)$$

$$\overline{C}_{1(e)} - \overline{C}_{2(e)} = \chi = \text{capacité de la membrane .}$$

En négligeant t_{os} généralement petit :

$$t_1 \simeq t_{1(app)} + \frac{V_o}{\phi} t_{o(app)} \chi \left(t_{2(app)} + \frac{\overline{C}_{2(e)}}{\chi} \right)$$

C'est la formule déjà donnée par ODA et YAWATAYA (2).

Le terme ϕ a été introduit de façon à exprimer les concentration χ et $\overline{C}_{2(e)}$ par unité de volume d'échangeur gonflé et non dans la solution de gonflement ; ϕ est donc la fraction volumique de la solution dans l'échangeur gonflé .

Venons-en maintenant à la discussion des résultats et à la confrontation avec l'expérience.

III. DISCUSSION ET CONFRONTATION AVEC L'EXPERIENCE

Il est clair, d'après les formules |4-15| ou |4-18|, que le nombre de transport d'eau apparent est influ encé par la polarisation.

Schématiquement, on peut dire que cette influence est conditionnée par le rapport $\frac{\Delta C}{C_I}$ ainsi que nous allons le montrer. On sait que ce rapport dépend fortement des conditions de convection à l'interface membrane-solution. C'est la raison pour laquelle on distinguera successivement le cas de la convection naturelle et le cas de la convection forcée.

1) Cas de la convection naturelle

Nous avons montré au chapitre III qu'en convection naturelle, on pouvait réaliser les deux dispositifs expérimentaux schématisés sur la figure 2.

Le profil (a) est appelé profil EQUI et le profil (b) correspond à l'équiconcentration des solutions des compartiments I et II.

Examinons d'abord le cas du profil (a).

Dans ces conditions, :

$$a_s(I) = a_s(II) \qquad \text{et donc} \qquad G(I) = 0$$

De plus,

$$\langle \bar{C}_1 \rangle = \bar{C}_{1(e)}$$

$$\langle \bar{C}_2 \rangle = \bar{C}_{2(e)}$$

$$\sigma = \sigma_e$$

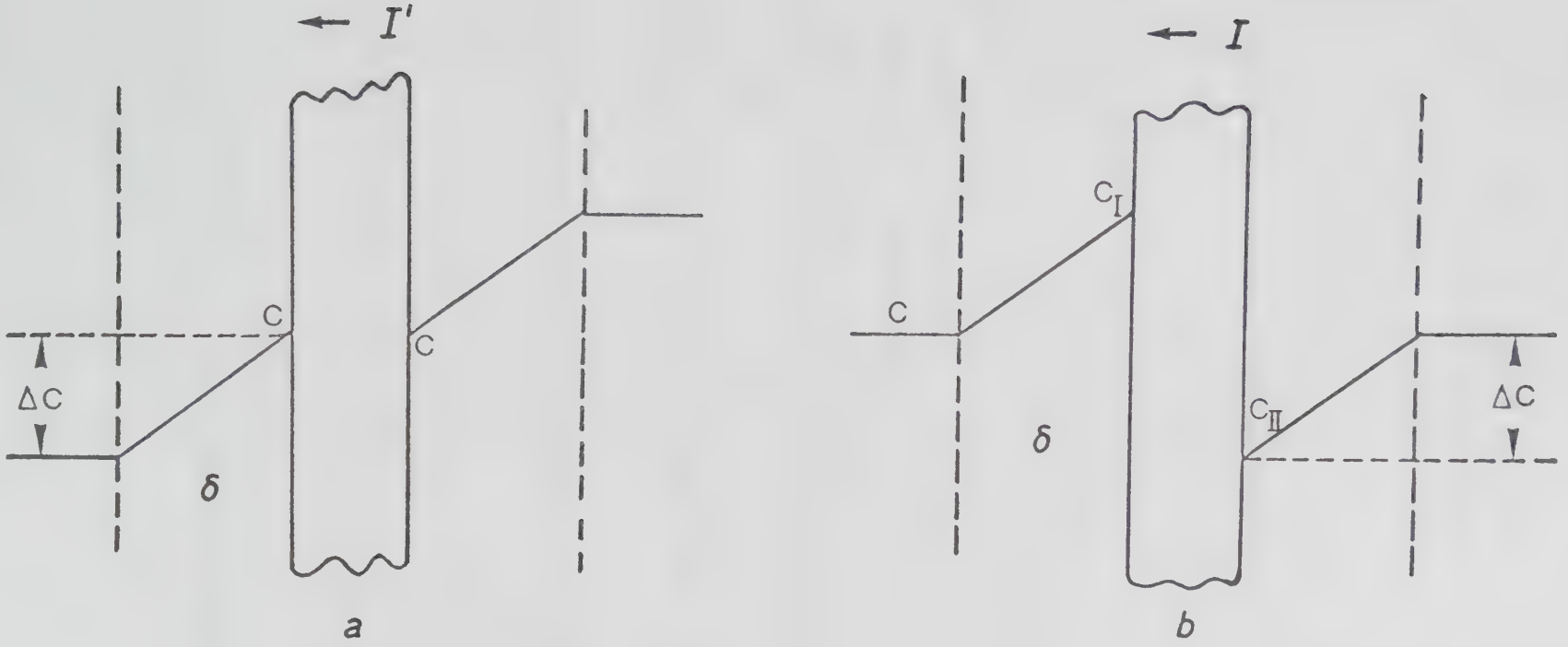


fig. 2 : schéma des profils expérimentaux : a) profil d'équiconcentration interfaciale, b) profil d'équiconcentration des solutions .

La formule |4-15| se réduit alors à

$$t_{o(app)} = \frac{t_{os}}{p} + \frac{1}{p(1+\alpha)\overline{V}_o}\left[\frac{t_1^\circ}{\overline{C}_{1(e)}} - \frac{t_2^\circ\,\sigma_e}{\overline{C}_{2(e)}} + FD_s\left(\frac{1}{\overline{C}_{1(e)}} + \frac{\sigma_e}{\overline{C}_{2(e)}}\right)\frac{\Delta C}{I\delta}\right]$$

|4-19|

Par une approche uniquement hydrodynamique, il a pu être montré (16) que :

$$\delta = \frac{1}{a}\left(\frac{h\nu\ D_s}{g\alpha}\right)^{1/4} . \Delta C^{-1/4} \qquad |4\text{-}20|$$

expression dans laquelle

h = hauteur de membrane

ν = viscosité cinématique

g = accélération de la pesanteur

α = coefficient de densité de l'électrolyte, défini par $\frac{dP}{dC}$

a = coefficient numérique variant selon les cas de 0,510 à 0,670 .

Dans la formule |4-19| la quantité $D_s \frac{F\Delta C}{I\delta}$ peut s'écrire :

$$\frac{D_s F\Delta C}{I\delta} = a\, D_s^{3/4} \left(\frac{g\alpha}{h\nu}\right)^{1/4} . F . \left(\frac{\Delta C}{I}\right)^{5/4} \qquad |4\text{-}21|$$

Il a été montré (1) que dans le cas de la convection naturelle on a :

$$I = K . \Delta C^{5/4} \qquad |4\text{-}22|$$

Le coefficient K dépendant de la membrane et du système étudié est indépendant de I. Soit K_E le coefficient dans le cas du profil (a).

Revenons à l'équation |4-21| ; elle devient :

$$\frac{D_s F \Delta C}{I \delta} = \frac{a F D_s^{3/4}}{K_E} \cdot \left(\frac{g\alpha}{h\nu}\right)^{1/4}$$

quantité indépendante de I.

En conclusion, la formule |4-19| montre, que dans le cas particulier de ce profil, le nombre de transport d'eau doit être indépendant de la densité de courant.

Il reste à tester quantitativement la formule |4-19|. Nous allons comparer maintenant les valeurs de $t_{o(app)}$ déduites de l'équation |4-19| avec celles mesurées.

La capacité de la membrane est de 1,37 meq./g.sec, son taux de gonflement dans NaCl 0,1M de 65% et son épaisseur de 0,26 mm.

En présence de NaCl 0,1M on a pu mesurer :

$X = 2139 \text{ moles/m}^3$
$K_E = 0,30$ (unité internationale)
$\eta = 1,8.10^{-2} \text{m}$

On trouve dans la littérature (17) pour NaCl 0,1M :

$t_1^\circ = 0,385$
$t_2^\circ = 0,615$
$D_s = 1,485.10^{-9} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$\alpha = 4,14.10^{-5} \text{m}^3.\text{équ}^{-1}$
$\nu = 8,9.10^{-7} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$ (à 25°C)
$a = 0,595$
$F = 96500 \text{ Cb}$
$g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$
$\bar{V}_o = 1,8.10^{-5} \text{m}^3$

Pour une membrane très permsélective (t_1 voisin de 1)

$$t_{os} \simeq \frac{\bar{V}_1}{V_o} - \frac{M_1}{M_o} = \frac{\bar{V}_1 - M_1}{18} \quad \text{avec } \bar{V}_1 \text{ en } cm^3$$

Malheureusement les valeurs molaires partielles des ions ne sont pas accessibles à la mesure ; on peut cependant en trouver une évaluation à partir de :

$$\bar{V}_i = \frac{4}{3} \pi r_i^3 N$$

r_i = rayon de STOKES

N = nombre d'AVOGADRO

A partir de données de la littérature (18) on a calculé des valeurs de $t_{os/p}$ variant de - 1,25 à + 1,78 .

Pour simplifier étant donné que $t_{os/p}$ reste petit, on admettra qu'il est voisin de O pour le chlorure de sodium.

En revenant à l'expression |4-19|, il est clair qu'il reste à déterminer $\sigma_{(e)}$ pour calculer $t_{o(app)}$; malheureusement nous ne disposons pas de ces valeurs .

Néanmoins, on peut tirer les deux conclusions suivantes :

- l'expérience montre que le nombre de transport d'eau est bien indépendant de la densité de courant ;

- la valeur mesurée de $t_{o(app)}$ est 12 ; pour ajuster le résultat de la formule |4-19| avec la valeur expérimentale, il faut choisir $\sigma_{(e)} = 0,66$, ce qui est raisonnable pour ce type de membrane.

Pour conserver dans les trois cas de profils le même σ_e , nous avons été conduits à choisir $\bar{C}_{2(e)} = 139$, ce qui est un peu fort pour ce type

de membrane (on a mesuré 93), mais néanmoins raisonnable .

On peut donc estimer qu'il y a un bon accord entre l'expérience et la théorie. La figure 3 résume ces conclusions .

Il ne faut cependant pas perdre de vue toutes les approximations faites sur σ_e et t_{os} . De plus le manque d'expériences à d'autres concentrations et sur d'autres types de membranes limite pour l'instant la portée de ce résultat qui reste cependant satisfaisant .

Venons en maintenant au cas du profil (b)

Dans ce cas, le terme G(I) est différent de zéro car il existe un gradient de potentiel chimique du sel dans la membrane . L'utilisation de la relation |4-15| devient très difficile .

On peut cependant formuler des hypothèses simplificatrices, souvent rencontrées dans la littérature .

- les coefficients de diffusion sont constants et égaux aux valeurs d'équilibre .

- le coefficient d'activité du co-ion $\bar{\gamma}_2$ dans la membrane est constant .

- le profil du potentiel électrochimique des ions dans la membrane est linéaire .

- les solutions salines des compartiments I et II se comportent idéalement .

- on admettra que l'exclusion du sel dans la membrane varie peu ; ce qui est une bonne approximation pour de faibles perturbations .

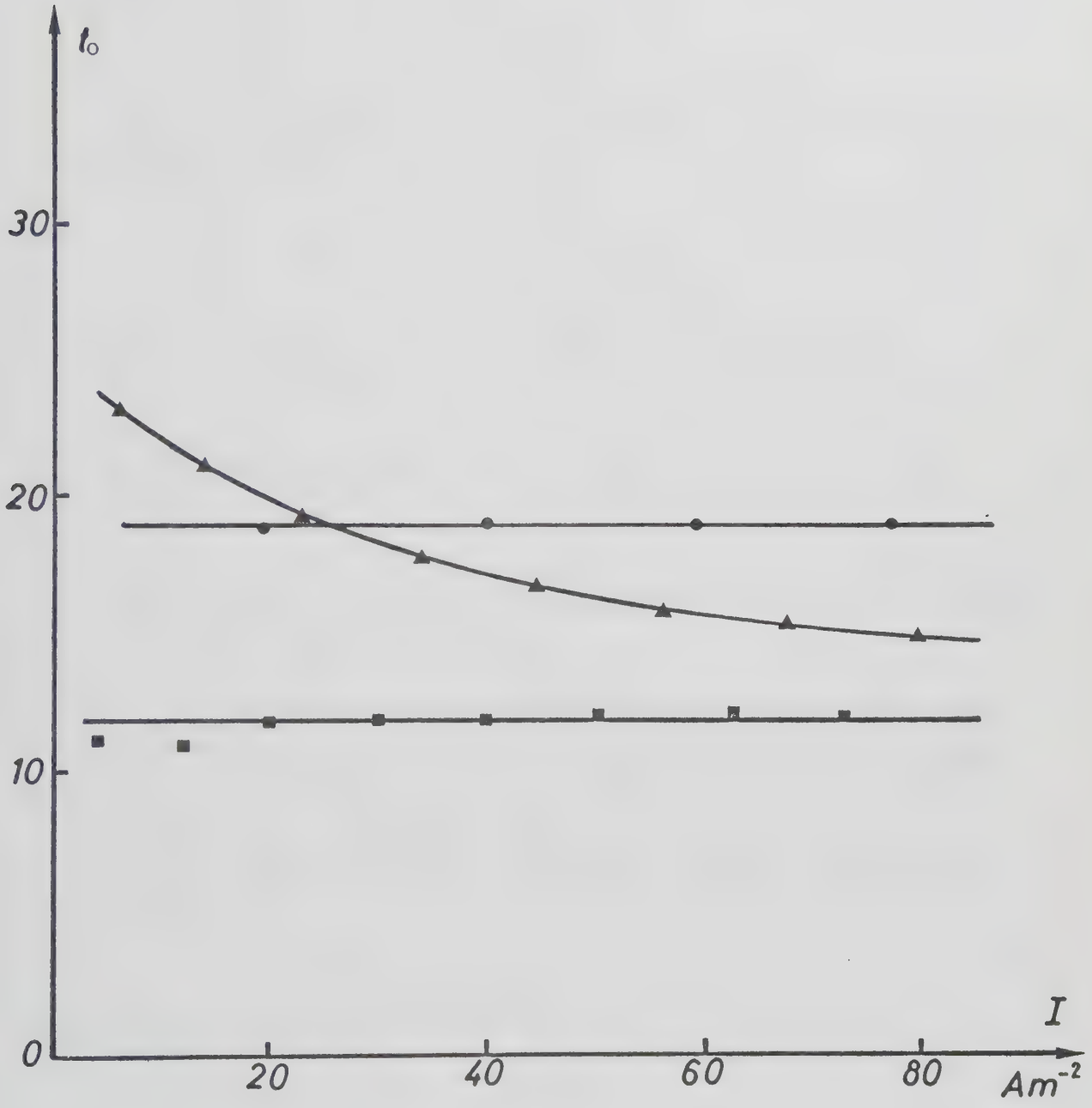


fig. 3 : variation du nombre de transport d'eau apparent avec la densité de courant . Points expérimentaux :

- ■ profil (a) en convection naturelle
- ▲ profil (b) en convection naturelle
- ● profil (b) en convection forcée
- ▬ courbes calculées avec l'équation |4-15|

Donc :

$$\langle \bar{C}_1 \rangle \simeq \bar{C}_{1(e)}$$

$$\langle \bar{C}_2 \rangle \simeq \bar{C}_{2(e)}$$

- Enfin en remarquant que dans l'expression du potentiel électrochimique, le terme :

$$\bar{\mu}_2 + \bar{V}_2 P$$

varie peu pour de faibles perturbations, on peut écrire en première approximation :

$$\bar{D}_2 \int_{o+}^{\ell-} \bar{C}_2(x) \frac{d\bar{\varphi}}{dx} dx = \bar{D}_2 \bar{C}_2 (\mu) \Delta\bar{\varphi} \qquad |4\text{-}23|$$

où $\bar{\varphi}$ est le potentiel électrique et $\bar{C}_2$ (μ) la concentration déjà définie en|4-5| .

Il est clair que cet ensemble d'hypothèses sera d'autant plus justifié que le système est peu perturbé par le champ électrique par rapport à ses conditions d'équilibre . Le comportement de $t_{o(app)}$ qui en sera déduit devra donc être considéré comme un comportement limite .

Dans les conditions ci-dessus, la définition |4-10| de σ permet d'écrire :

$$\sigma \simeq \sigma_e$$

Revenons à l'expression :

$$\int_{o+}^{\ell-} \overline{D}_2 \, \overline{C}_2 \, \frac{d\overline{\eta}_2}{dx} \, dx = \overline{D}_2(\mu) \, \overline{C}_2(\mu) \, \Delta\overline{\eta}_2 \simeq \overline{D}_{2(e)} \, \overline{C}_2(\mu) \, \Delta\overline{\eta}_2$$

puisque l'on a supposé le coefficient de diffusion constant .

En outre, d'après la définition du potentiel électrochimique , en négligeant les termes de pression , on a :

$$\frac{d\overline{\eta}_2}{dx} = RT \, \frac{d \ln \overline{C}_2}{dx} - F \, \frac{d\overline{\varphi}}{dx}$$

puisque $\overline{\gamma}_2$ est constant . Par suite :

$$\int_{o+}^{\ell-} \overline{D}_2 \overline{C}_2 \, \frac{d\overline{\eta}_2}{dx} \, dx = RT \, \overline{D}_{2(e)} \, \Delta\overline{C}_2 - \overline{D}_{2(e)} F \int_{o+}^{\ell-} \overline{C}_2 \, \frac{d\overline{\varphi}}{dx} \, dx$$

Il vient en tenant compte de |4-23| :

$$\overline{C}_2 \, (\mu) \left[\Delta\overline{\eta}_2 + F \, \Delta\overline{\varphi} \right] = RT \, \Delta\overline{C}_2$$

soit :

$$\overline{C}_2(\mu) = \frac{\Delta\overline{C}_2}{\ln \frac{\overline{C}_2(II)}{\overline{C}_2(I)}}$$

où $\overline{C}_2(I)$ et $\overline{C}_2(II)$ sont les concentrations interfaciales en co-ion (ou sel d'exclusion) dans la membrane . Finalement la définition |4-8| devient :

$$\overline{D}_2^* = \overline{D}_{2(e)} \frac{\Delta\overline{C}_2}{\overline{C}_{2(e)}} \cdot \frac{1}{\ln \frac{\overline{C}_2(II)}{\overline{C}_2(I)}}$$

Si on exprime la concentration du sel d'exclusion par la relation simple valable pour des solutions diluées :

$$\overline{C}_2 = \frac{\Gamma}{X} (C_2)^2$$

X capacité et Γ coefficient de déviation par rapport à l'exclusion idéale de DONNAN, alors :

$$\overline{D}_2^* = \overline{D}_{2(e)} \frac{2\Delta C}{C \ln \frac{C(II)}{C(I)}} \qquad |4 - 25|$$

où $C = C°(I) = C°(II)$. Ceci revient à admettre que les équilibres de DONNAN ne sont pas perturbés par le champ électrique . Les solutions salines étant supposées idéales, on aura :

$$\ln \frac{a_s(II)}{a_s(I)} \simeq \ln \frac{C(II)}{C(I)} \qquad |4\text{-}26|$$

$$G(I) \simeq \frac{2 \sigma_e F \overline{D}_{2(e)}}{P(1+\sigma_e) \overline{V}_o 1C} \cdot \frac{\Delta C}{I}$$

et en tenant compte de |4-22| ,

$$\Delta C = \left(\frac{1}{K_D}\right)^{4/5} \cdot I^{4/5}$$

on obtient :

$$G(I) \simeq \frac{2\,\sigma_e\,\bar{D}_{2(e)}\,F}{P(1+\sigma_e)\,\bar{V}_o\,lc\,(K_D)^{4/5}} \cdot \frac{1}{I^{1/5}} = \frac{k}{I^{1/5}} \qquad |4\text{-}27|$$

avec k constante indépendante de I.

En revenant à |4-18|

$$t_{o(app)} = \frac{t_{os}}{p} + E(I) + \frac{k}{I^{1/5}}$$

On prévoit donc que $t_{o(app)}$, dans le profil (b), doit être une fonction linéaire de $I^{-1/5}$ de pente k et d'ordonnée à l'origine $t_{os/p} + E(I)$; E(I) étant en effet constant comme on l'a vu plus haut .

Dans le cas de la membrane étudiée(E),on a trouvé (1) $K_D = 0{,}335$, ce qui conduit à partir de la relation |4-17|en tenant compte de nos approximations à :

$$E(I) \simeq 0$$

Autrement dit $t_{os/p} + E(I)$ reste très voisin de zéro ; dans le cas particulier de cette membrane, l'ordonnée à l'origine de la droite $t_{o(app)} = f\,(I^{-1/5})$ doit être voisine de zéro, mais il n'y a a priori aucune raison pour que cette propriété soit générale . Comme le montre la figure 4 expérimentalement (1) on observe bien que $t_{o(app)}$ pour le profil (b) est une fonction linéaire de $I^{-1/5}$ d'ordonnée à l'origine voisine de zéro. Pour que la pente calculée par la relation |4-27| soit en bon accord avec la pente mesurée, on est conduit à choisir une valeur de $\bar{D}_{2(e)} = 6.10^{-11} m^2/s$, ce qui est raisonnable . Etant donné la nature et le nombre des approximations faites, on peut considérer que ce résultat est satisfaisant .

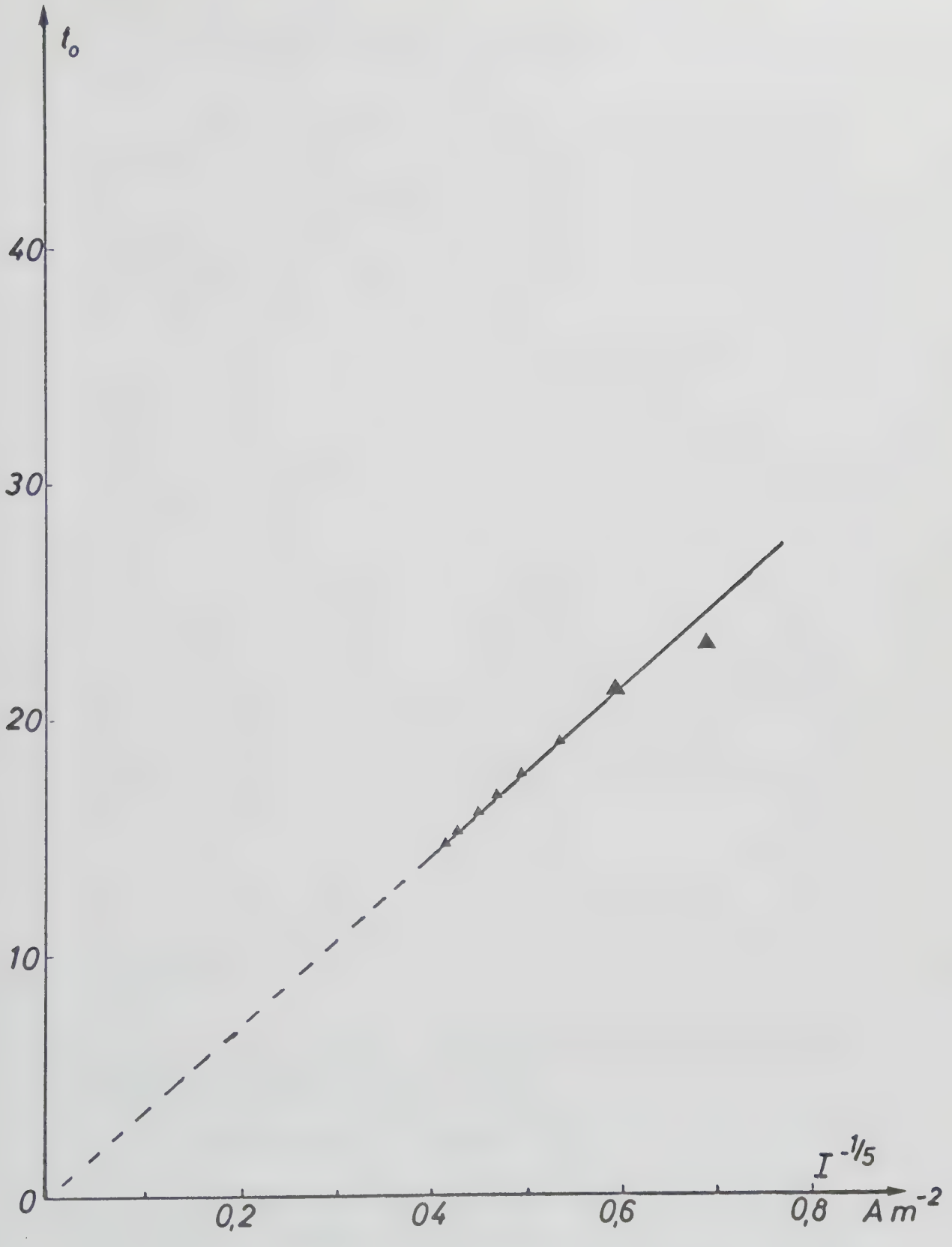


fig. 4 : variation du nombre de transport d'eau apparent avec $I^{-1/5}$.
Cas du profil (b) en convection naturelle .

2) Cas de la convection forcée

Les phénomènes sont dans ce cas beaucoup plus complexes. Cependant pour des agitations n'entrainant qu'un écoulement laminaire du fluide aux interfaces et pour des polarisations modérées, on a pu montrer théoriquement et expérimentalement (20)(21) que ΔC est proportionnel à I .

De plus, si nous nous imposons des conditions hydrodynamiques telles qu'en chaque point de la membrane l'épaisseur de la couche hydrodynamique puisse être considérée comme constante, alors l'épaisseur moyenne de la couche de NERNST l'est aussi en première approximation (20).

La définition |4-17| montre que E(I) ne dépend pas de la densité de courant .

Si on examine le cas du profil (b) en convection forcée (dispositif expérimental le plus souvent rencontré dans la littérature, les conditions ci-dessus autorisent l'utilisation de la formule limite |4-27| , $t_{o(app)}$ étant naturellement exprimé par |4-18| :

$$t_{o(app)} = \frac{t_{os}}{p} + E(I) + G(I)$$

$\Delta C/I$ étant indépendant de la densité de courant le terme G(I) l'est aussi.

En conclusion $t_{o(app)}$ doit lui aussi être indépendant de la densité de courant. Ce résultat est confirmé par de nombreux auteurs et sur diverses membranes échangeuses de cations (14) et d'anions .

Néanmoins, il ne faut pas passer sous silence que cette constance du nombre de transport est généralement encore observée pour des polarisations élevées et même parfois au-delà du courant critique . L'explication de ce phénomène ne peut évidemment être donnée

par ce qui précède. De plus certains auteurs (12), (13), (14) ont observé sous agitation aux très faibles densités de courant une augmentation de $t_{o(app)}$. Nous pensons que ce phénomène pourrait être dû à une convection intermédiaire entre la convection naturelle et forcée imposée par la géométrie de la cellule et une agitation insuffisante. Ceci a pour conséquence une augmentation du terme $\Delta C/I$ et donc de $t_{o(app)}$ aux très faibles densités de courant . Néanmoins pour des membranes fortement perméables au solvant, cette explication n'est peut-être pas suffisante (24).

Remarquons enfin que dans le cas du profil (b) , que ce soit en convection naturelle ou en convection forcée, on a obtenu pour $t_{o(app)}$ une expression de la forme :

$$t_{o(app)} = A_1 + A_2 \frac{\Delta C}{I}$$

où A_1 et A_2 sont des constantes différentes selon le type de convection .

Cette expression n'étant théoriquement valable que pour des conditions peu éloignées de l'équilibre, on peut la rapprocher de celle obtenue au chapitre III par analyse selon les méthodes de la thermodynamique des processus irréversibles, qui avait donné un résultat analogue . Cette bonne concordance entre les deux méthodes autorise à penser que l'on peut effectivement négliger, au moins dans le cas particulier de cette membrane, les couplages entre les flux des ions et de l'eau (19).

Dans le cas de la membrane précédente, en présence de NaCl 0,1 M, on a mesuré un rapport $\Delta C/I = 0,5\ A^{-1}.m^{-1}.mole$; en choisissant une épaisseur de couche de NERNST $\delta = 1,24.10^{-5}$ m et en attribuant aux autres paramètres de l'expression |4-18| les mêmes valeurs que

précédemment, la valeur calculée de $t_{o(app)}$ coïncide exactement avec la valeur mesurée qui est 19.

Une évaluation expérimentale d'une valeur moyenne de δ a donné $1,2.10^{-5}$ m.

On peut donc considérer cet accord comme qualitativement satisfaisant .

IV. CONCLUSION

On peut résumer l'ensemble des considérations précédentes en dégageant l'influence de différents facteurs sur le nombre de transport d'eau . Ce dernier est affecté par :

a) des paramètres membranaires : permsélectivité de la membrane, coefficients de diffusions intramembranaires, degré de gonflement .

b) des paramètres liés au type d'électrolyte ; nombres de transport d'ions, coefficient de diffusion et concentration de l'électrolyte .

c) des paramètres de polarisation caractéristiques du système membrane/électrolyte : rapport $\Delta C/I$ et épaisseur de la couche de NERNST ; ces grandeurs sont fortement dépendantes du type de convection existant aux interfaces membrane/solution .

d) paramètres externes au système : pression, température .

Nous montrons que la variation avec la densité de courant du nombre de transport d'eau est fonction du terme $\Delta C/I$.

Comme cette quantité dépend d'une façon essentielle du type de convection existant à la surface de la membrane, on peut conclure que la variation du nombre de transport d'eau avec la densité de courant est un phénomène lié aux conditions hydrodynamiques du système étudié .

Cependant le manque de résultats expérimentaux sur divers types de membrane ne permet pas actuellement de considérer cette explication comme exhaustive .

Dans les systèmes expérimentaux généralement étudiés, le flux électroosmotique observé est une résultante de ces différents facteurs.

En particulier, l'influence de la polarisation, si faible soit cette dernière, ne peut être éliminée.

C'est pourquoi nous pensons, qu'au lieu de s'efforcer de supprimer l'influence de la polarisation, mieux vaut construire des systèmes dans lesquels les conditions hydrodynamiques et les concentrations interfaciales sont bien connues; on pourra ainsi dégager sur divers types de membranes l'influence relative des divers paramètres énumérés ci-dessus.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Chapitre III.

(2) Y. ODA, T. YAWATAYA, Bull. Chem. Soc. Jap. 28, 263, (1955), 29, 673, (1956), 30, 213, (1957).

(3) T.R. KRESSMAN, P.A. STANDBRIDGE, F.L. TYE, A.G. WILSON, Trans. Faraday Soc. 59 . 2033 (1963).

(4) A.G. WINGER, R. FERGUSON, R. KUNIN, J. Phys. Chem. 60, 556, (1956).

(5) K.S. SPIEGLER, Trans. Faraday Soc. 54, 1408 (1958).

(6) D. MACKAY et P. MEARES, Trans. Faraday Soc. 55, 1221 (1959).

(7) W. DORST et A.J. STAVERMAN, Rec. Trav. Chim. 86, 61 (1967).

(8) Y. KOBATAKE, H. FUJITA, J. Chem. Phys. 40, 2212 (1964).

(9) R.J. GROSS, F.J. OSTERLE, J. Chem. Phys. 49, 228 (1968).

(10) L. DRESNER, J. Phys. Chem. 67, 1635, (1963).

(11) G.S. MANNING, J. Chem. Phys. 47, 3377, (1967).

(12) J.M.B. GEORGE et R.A. COURANT, J. Phys. Chem. 71, 246, (1967).

(13) A. TOMBALA KIAN, H.J. BARTON, W.F. GRAYDON, J. Phys. Chem. 66, 1006 (1962).

(14) N. LAKSHMINAKAYANAIAH, "Transport phenomena in membranes". Academic press (1969) New York, page 253.

(15) B.E. CONWAY, J. Macromol. Sci. Chem. C 6, (2), 113 (1972).

(16) J.N. AGAR, Dic. Faraday Soc. 1, 26, (1947).

(17) ROBINSON et STOKES, Electrolytes solutions, Butterworths, London, 1970.

(18) M.S. HARNED, B.B. OWEN, "The physical chemistry of electrolytic solutions". Reinhold publishing Co., New York, Third Edition (1958) pages 217 et 285.

(19) P. MEARES, J.F. THAIN et D.G. DAWSON, "Membranes", G. EISENMAN éditeur. Marcel Dekker, New York (1972).

(20) V.G. LEVICH, "Physicochemical hydrodynamics". Prentice Hall, Inc. (1962).

(21) B.A. COOKE et S.J. VAN DER WALT, Electrochimica Acta, 5, 216, (1961).

(22) M. OLSZTAJN, Thèse Doctorat, Paris (1969).

(23) C. BOURDILLON, J.C.P. , à paraitre.

(24) J.W. LORIMER, Communication privée.

(25) K.S. SPIEGLER, Communication privée.

CHAPITRE V

REALISATION D'UNE METHODE DE MESURE DIRECTE DES COEFFICIENTS PHENOMENOLOGIQUES.

PLAN

I. INTRODUCTION.

II. EQUATION GENERALE DE LA PRODUCTION D'ENTROPIE.

III. PHENOMENES DE TRANSPORT A TRAVERS LES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS.

IV. LES EQUATIONS PHENOMENOLOGIQUES.

1) Transformation des flux et des forces
2) Expression des nouvelles forces et approximations

V. SYSTEME EXPERIMENTAL.

1) Mesure de J_v
2) Mesure de J_s
3) Calcul de J_s
4) Mesure de la densité de courant
5) Régulation de ΔE
6) Régulation de $\Delta \mu_s$
7) Obtention de ΔP

VI. RESULTATS. DISCUSSION.

1) Coefficients L'_{i3}
2) Coefficients L'_{i2}
3) Coefficients L'_{i1}
4) Calcul des coefficients L_{ik}

VII. CONCLUSIONS.

SYMBOLES

a_s : activité du sel

a_o : activité de l'eau

C : concentration

C_s : fonction définie par |5-33|

F : Faraday

J : vecteur flux défini par |5-9|

J' : vecteur flux défini par |5-11|

J_i : flux de i par rapport à la cellule

$(J_i)_b$: flux de i par rapport au barycentre

J_v : flux volumique

J_o : flux de l'eau

J_1 : flux du cation

$\mathbf{L}$: matrice des coefficients phénoménologiques définie par |5-9|

L : matrice des coefficients phénoménologiques mesurables

L_{ik} : conductances définies par |5-31|

L'_{ik} : coefficients phénoménologiques mesurés définis par |5-32|

ℓ : épaisseur de la membrane

M_i : masse molaire de i

P : matrice de transformation définie par |5-2|

Q : matrice de transformation définie par |5-3|

R : constante des gaz parfaits

t_o : nombre de transport d'eau

T : température

U : tenseur au matrice unité

U_b : vitesse barycentrique

X : matrice des forces définie par |5-9|

$\bar{V}_s$: volume molaire partiel du sel

$\bar{V}_o$: volume molaire partiel de l'eau

z_i : valence de i

β : perméabilité électroosmotique

η_i : potentiel électrochimique de i

μ_s : potentiel chimique du sel

μ_s^c : potentiel chimique du sel contribution dûe à la concentration

ν : nombre de charges

$\Pi, \Pi, \overset{e}{\pi}$: tenseurs de pression défini par |5-3|

Π_i : pression osmotique

Π_s : pression osmotique du saccharose

Π : pression osmotique du sel

σ : production d'entropie définie par |5-1|

Φ : production d'entropie dans la membrane

Δ : opérateur différence

O,1,2 : indices correspondant respectivement à l'eau, au cation et à l'anion

I. INTRODUCTION.

Nous avons vu au chapitre III que l'interprétation des résultats des nombres de transport d'eau par les méthodes de la thermodynamique des processus irréversibles nécessite la connaissance de nombreux coefficients de couplages . Il en va de même pour la plupart des phénomènes de transport à travers les membranes échangeuses d'ions .

Plusieurs auteurs ont présenté des tableaux de coefficients phénoménologiques pour différents types de membranes échangeuses d'ions (1) (2) (3). Les coefficients sont calculés à partir de mesures classiques (nombres de transport d'ions et d'eau, conductibilité, etc ...) .

Généralement, ces auteurs font des hypothèses simplificatrices pour obtenir ces résultats à partir d'un nombre limité de mesures. Dans certains cas, il est même fait usage de relations non thermodynamiques (4)(5).

Récemment, FOLEY et al. (6) ont publié les résultats des conductances L_{ik} de la membrane ZEO-KARB en présence de NaBr, CsBr, $SrBr_2$ dans un large domaine de concentration . Les L_{ik} ainsi obtenus sont entachés pour certains d'entre eux d'une erreur importante car ils résultent de la combinaison de termes de grandeurs comparables.

Nous présentons dans ce chapitre une première approche de mesure directe des coefficients L_{ik} de la membrane (E), en présence de NaCl 0,1N, et nous discutons la limite de validité des résultats ainsi obtenus.

II. EQUATION GENERALE DE LA PRODUCTION D'ENTROPIE

La production d'entropie dans un système continu isotherme, dans lequel aucune réaction chimique n'a lieu, s'écrit sous la forme :

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_i (J_i)_b \text{ grad } \eta_i - \frac{1}{T} \Pi : \text{Grad } U_b \qquad |5\text{-}1|$$

σ : production d'entropie
$(J_i)_b$: flux molaire i par rapport au barycentre
η_i : potentiel électrochimique
T : température absolue
Π : tenseur de pression visqueuse
U_b : vitesse barycentrique

Dans l'équation |5-1|, le premier terme représente la production d'entropie liée aux phénomènes de diffusion et le deuxième la contribution dûe aux phénomènes visqueux .

Les flux $(J_i)_b$ sont reliés entre eux par la relation :

$$\sum_i M_i (J_i)_b = 0 \qquad |5\text{-}2|$$

ce qui implique que seulement (n-1) flux sont indépendants. Pour aller plus loin, il est intéressant de décomposer les tenseurs Π et Grad U_b chacun en une somme de deux termes de telle sorte que la trace du second terme soit nulle (7) .

$$\Pi = \pi U + \overset{\circ}{\pi} \qquad |5\text{-}3|$$

$$\text{Grad } U_b = 1/3 \text{ (div } U_b) \, U + \overset{\circ}{\text{Grad}} \, U_b$$

où U est le tenseur unité, et Π le tiers de la trace du tenseur de pression visqueuse .

En utilisant les définitions |5-3| et|5-4| et en décomposant le tenseur $\overset{\circ}{Grad}\, U_b$ en un tenseur symétrique et un tenseur antisymétrique, on est conduit à :

$$\Pi : \text{Grad } U_b = \overset{\circ}{\pi} : (\overset{\circ}{Grad} U_b)^s - \Pi \text{ div } U_b \qquad |5\text{-}4|$$

Nous avons décomposé ainsi la production d'entropie dûe aux phénomènes visqueux en deux termes : le premier lié à la viscosité ordinaire et le deuxième dû à la viscosité de volume.

Dans le système que nous avons étudié, le fluide est incompressible, ce qui implique que div $U_b = 0$, et le deuxième terme du membre de droite de |5-4| est donc nul.

Hypothèse de l'équilibre mécanique :

L'équilibre mécanique est atteint lorsque la vitesse barycentrique ne dépend pas du temps . En fait, cette condition est difficile à obtenir en pratique . Aussi, on préfère utiliser comme définition de l'équilibre mécanique l'état dans lequel l'accélération barycentrique et le gradient de vitesse barycentrique sont négligeables ; ce qui est équivalent à considérer le tenseur Π de pression visqueuse et donc le deuxième terme de l'équation |5-1| nuls.

Dans de telles conditions, on peut appliquer le théorème de PRIGOGINE (8), qui stipule que la production d'entropie reste invariante lors d'un changement de la vitesse de référence, et on peut donc substituer à la vitesse barycentrique n'importe quelle vitesse moyenne.

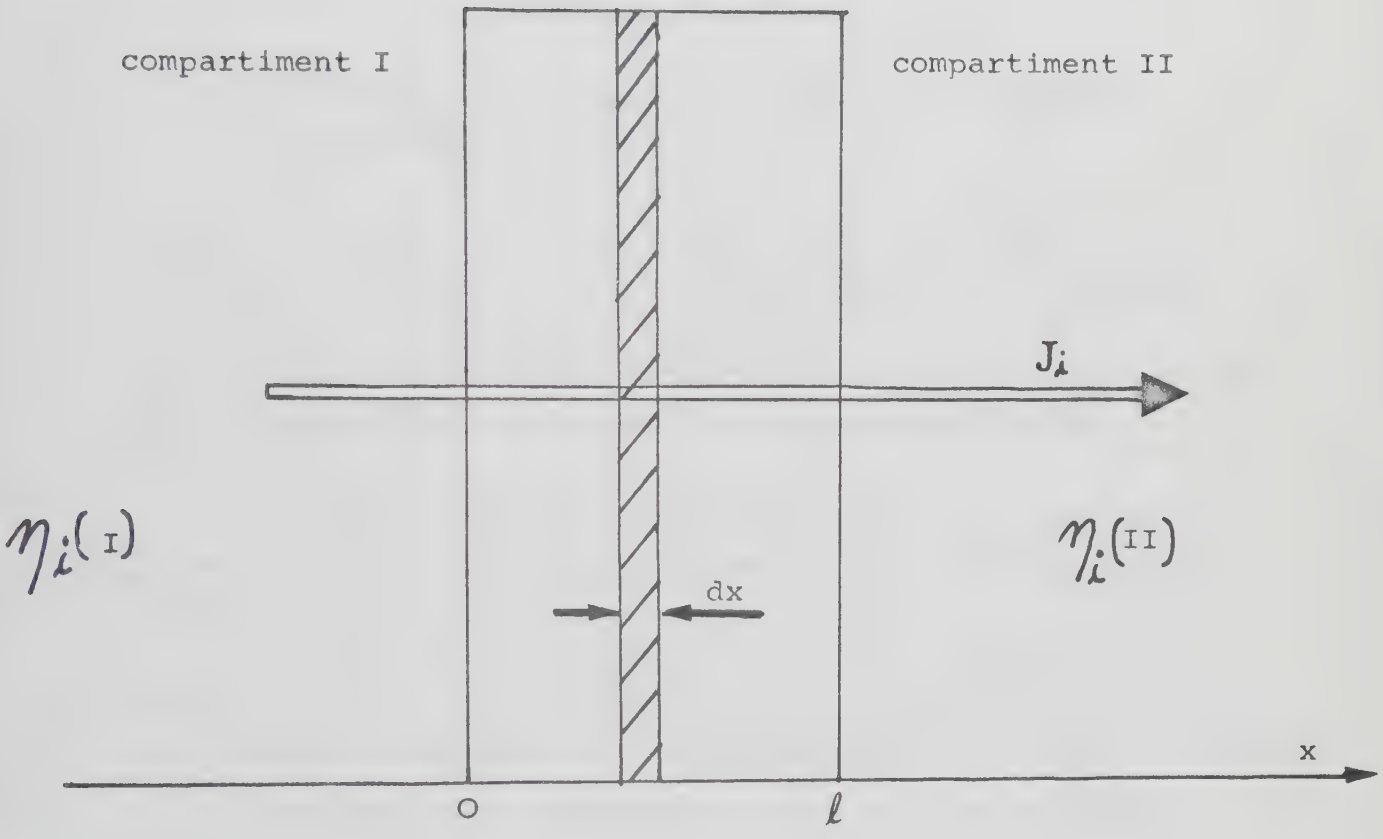


Fig. 1 : Schéma général du système étudié .

Nous prendrons comme référentiel la cellule dans laquelle auront lieu les expériences et qui a une vitesse nulle; avec ce choix, |5-1| s'écrit :

$$T\sigma = -\sum_i J \ \text{grad}\ n_i \qquad |5\text{-}5|$$

Les flux J_i sont maintenant des flux directement accessibles à la mesure .

III . PHENOMENES DE TRANSPORT A TRAVERS LES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS .

Dans ce qui précède, nous avons considéré la production d'entropie dans un système continu quelconque.

Nous nous intéresserons ici à la production d'entropie à l'intérieur d'une membrane échangeuse d'ions lorsque les flux qui la traversent sont en régime stationnaire .

Le système étudié figure 1 est constitué par deux solutions d'électrolyte séparées par une membrane échangeuse d'ions .

La membrane est perpendiculaire aux flux des espèces qui ont lieu dans la direction de l'axe x, ce qui revient à considérer un système unidimensionnel .

Dans les expériences que nous avons faites, nous avons utilisé la membrane (E) séparant des solutions de NaCl : les seuls flux possibles sont les flux d'eau, de cations et d'anions, et l'indice i a trois valeurs possibles . Nous avons pris O pour l'eau, 1 pour le cation, 2 pour l'anion .

Suivant KATCHALSKY et CURRAN (9), il est possible d'isoler une tranche de membrane d'épaisseur dx qui

puisse être considérée comme homogène et écrire la production d'entropie sous la forme |5-5| dans cet élément . La production totale d'entropie dans la membrane est donnée par :

$$\Phi = \int_{o+}^{\ell-} T\ \sigma\ dx = -\int_{o+}^{\ell-} \sum_i J_i \frac{\partial \eta_i}{\partial x}\ dx \qquad |5\text{-}6|$$

En régime stationnaire, les flux sont indépendants de la position et on peut intégrer l'équation |5-6|

$$\Phi = \sum_i J_i \left(\eta_i^{o+} - \eta_i^{\ell-} \right) \qquad |5\text{-}7|$$

En raison de la continuité des potentiels électrochimiques à l'interface membrane-solution, il est possible de prendre les potentiels électrochimiques dans la couche de solution adjacente à la membrane :

$$\Delta\eta_i = \left(\eta_i^{o+} - \eta_i^{\ell-} \right) = \left(\eta_i(I) - \eta_i(II) \right)$$

Dans ce qui suit, l'opérateur Δ indiquera toujours une différence entre le compartiment (I) et le compartiment (II) . Finalement, la production d'entropie s'écrit sous la forme classique :

$$\Phi = \sum_i J_i\ \Delta\eta_i \qquad |5\text{-}8|$$

IV. LES EQUATIONS PHENOMENOLOGIQUES

Dans un domaine voisin de l'équilibre et pour un grand nombre de processus irréversibles, les flux peuvent être reliés linéairement aux forces thermodynamiques $\Delta\eta_i$, ce qui s'exprime sous forme matricielle par :

$$J = L\ X \qquad |5\text{-}9|$$

où J est un vecteur dont les composantes sont les flux J_i

X est un vecteur dont les composantes sont les forces $\Delta\eta_k$

$\mathbf{L}$ la matrice des coefficients phénoménologiques .

Pour un flux i donné, |5-9| s'écrit :

$$J_i = \sum_k L_{ik} \Delta\eta_k$$

La production d'entropie dans le système doit toujours être positive, ce qui impose certaines conditions à la matrice $\mathbf{L}$:

- tous les éléments L_{ii} sont positifs
- tous les cofacteurs principaux sont positifs ou nuls .

De plus, ONSAGER (16) a montré que la matrice $\mathbf{L}$ est symétrique , c'est-à-dire égale à sa transposée .

$$\mathbf{L} = \tilde{\mathbf{L}} \qquad |5\text{-}10|$$

L'équation |5-9| est difficilement utilisable car les forces qui entrent en jeu ne sont pas mesurables . Aussi est-il souhaitable de la transformer pour faire apparaitre des flux et des forces directement accessibles à l'expérience, qui seront reliés par la relation :

$$J' = L\ X' \qquad |5\text{-}11|$$

a) Transformation des flux et des forces

Soit J' un vecteur flux dont les composantes sont mesurables et reliées à J par la transformation suivante :

$$J' = P\ J \qquad |5\text{-}12|$$

et soit X' le vecteur force associé aux nouveaux flux:

$$X' = Q\ X \qquad |5\text{-}13|$$

Le principe d'invariance de la production d'entropie conduit aux relations suivantes :

$$J'X' = J\ \tilde{P}\ Q\ X = J\ X$$

d'où $\tilde{P}\ Q = U$

et donc $Q = \tilde{P}^{-1}$ $\qquad |5\text{-}14|$

Il est aisé de montrer que les nouveaux coefficients phénoménologiques vérifient les relations d'ONSAGER et qu'ils sont reliés aux anciens par la relation :

$$L = P\ \mathbf{L}\ Q^{-1} \qquad |5\text{-}15|$$

Expérimentalement, il est facile de mesurer les flux volumiques, de sel et de courant au lieu des flux d'eau, de cations et d'anions. Dans nos expériences, nous avons utilisé des solutions de chlorure de sodium, mais par souci de généralisation, nous considèrerons

dans ce qui suit le cas d'un électrolyte quelconque :

$$M_{\nu_1}^{Z_1} \; A_{\nu_2}^{Z_2}$$

Le flux volumique est défini par :

$$J_v = J_o \bar{V}_o + \frac{J_1}{\nu_1} \bar{V}_s \qquad |5\text{-}16|$$

où J_o : flux d'eau

J_1 : flux du cation

$\bar{V}_o$: volume molaire partiel de l'eau

$\bar{V}_s$: volume molaire partiel du sel

Le flux de sel est donné par :

$$J_s = \frac{J_1}{\nu_1} \qquad |5\text{-}17|$$

et le flux électrique par :

$$I = F \sum_i Z_i J_i \qquad |5\text{-}18|$$

Avec ces définitions, la relation |5-12| devient :

$$\begin{vmatrix} J_v \\ J_s \\ I \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{V_s}{\nu_1} & 0 & \bar{V}_o \\ \frac{1}{\nu_1} & 0 & 0 \\ Z_1 F & Z_2 F & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_o \end{vmatrix} \qquad |5\text{-}19|$$

Les nouvelles forces sont reliées aux anciennes par :

$$\begin{vmatrix} \Delta\eta'_1 \\ \Delta\eta'_2 \\ \Delta\eta'_o \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{\bar{V}_o} \\ \nu_1 & -\nu_1 \frac{Z_1}{Z_2} & -\frac{\bar{V}_s}{\bar{V}_o} \\ 0 & \frac{1}{Z_2 F} & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \Delta\eta_1 \\ \Delta\eta_2 \\ \Delta\eta_o \end{vmatrix} \qquad |5\text{-}20|$$

b) Expression des nouvelles forces et approximations

Les forces initiales étaient les différences de potentiels électrochimiques des différentes espèces entre les deux faces de la membrane, elles s'expriment par :

$$\Delta\eta_o = R\,T\,\Delta\ln a_o + \bar{V}_o\,\Delta P$$

$$\Delta\eta_1 = R\,T\,\Delta\ln a_1 + \bar{V}_1\,\Delta P + Z_1\,F\Delta\varphi \qquad |5\text{-}21|$$

$$\Delta\eta_2 = R\,T\,\Delta\ln a_2 + \bar{V}_2\,\Delta P + Z_2\,F\Delta\varphi$$

L'utilisation de la transformation |5-20| conduit aux nouvelles forces :

$$\Delta\eta'_o = \frac{1}{\bar{V}_o}\,\Delta\eta_o$$

$$\Delta\eta'_1 = \Delta\eta_1 - \frac{\nu_1 Z_1}{Z_2}\,\Delta\eta_2 - \frac{\bar{V}_s}{\bar{V}_o}\,\Delta\eta_o \qquad |5\text{-}22|$$

$$\Delta\eta'_2 = \frac{1}{Z_2 F}\,\Delta\eta_2$$

Chacune des équations |5-22| peut s'exprimer sous forme de termes facilement mesurables :

$$\Delta\eta'_o = \Delta P - \Delta\Pi$$

$$\Delta\eta'_1 = \Delta\mu_s - \bar{V}_s(\Delta P - \Delta\Pi) \qquad |5\text{-}23|$$

$$\Delta\eta'_2 = \Delta E$$

Pour écrire |5-23| , nous avons utilisé les relations suivantes :

- l'électroneutralité :

$$\nu_1 z_1 + \nu_2 z_2 = 0 \qquad |5\text{-}24|$$

- la définition du potentiel chimique du sel :

$$\Delta\mu_s = \nu_1 \Delta\eta_1 + \nu_2 \Delta\eta_2 = RT \Delta\ln a_s + \bar{V}_s \Delta P \qquad |5\text{-}25|$$

- la définition de la pression osmotique :

$$\Delta\Pi = -\frac{RT}{\bar{V}_o} \Delta\ln a_o \qquad |5\text{-}26|$$

- la différence de potentiel électrique :

$$\Delta E = \frac{1}{z_2 F} \Delta\eta_2 \qquad |5\text{-}27|$$

ΔE est la différence de potentiel mesurée entre deux électrodes réversibles aux co-ions; dans notre cas nous avons utilisé des électrodes Ag/AgCl .

$\Delta\mu_s$ a une contribution dûe à la différence de concentration du sel de part et d'autre de la membrane, nous l'appelerons $\Delta\mu_s^c$, et un terme lié aux différences de pressions hydrostatiques .

En tenant compte de |5-23| et |5-25|, on peut écrire la production d'entropie dans le système sous la forme :

$$\phi = J_v (\Delta P - \Delta\Pi) + J_s (\Delta\mu_s^c + \bar{V}_s \Delta\Pi) + I\Delta E \qquad |5\text{-}28|$$

Toutes nos expériences ont été faites à $\Delta P = 0$. Nous avons préféré, lorsque c'était nécessaire, utiliser un soluté ne pénétrant pas la membrane pour créer une pression osmotique équivalente à la pression hydrostatique . Notons que le soluté a un flux nul et par conséquent ne contribue pas à la production d'entropie dans la membrane .

On peut décomposer $\Delta\Pi$ défini par |5-26| en deux termes :

$$\Delta\Pi = \Delta\Pi_i + \Delta\Pi_s \qquad |5\text{-}29|$$

où $\Delta\Pi_s$ est la pression osmotique dûe au sel et $\Delta\Pi_i$ la contribution du soluté impénétrable .

En tenant compte de |5-29| et en remarquant que le terme $V_s \Delta\Pi_s$ est toujours très petit devant $\Delta\mu_s^c$, |15-28| devient :

$$\Phi = -J_v \Delta\Pi + J_s (\Delta\mu_s^c + \bar{V}_s \Delta\Pi_i) + I \Delta E \quad |5\text{-}30|$$

Les équations phénoménologiques s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} J_v &= -L_{11} \Delta\Pi + L_{12} (\Delta\mu_s^c + \bar{V}_s \Delta\Pi_i) + L_{13} \Delta E \\ J_s &= -L_{21} \Delta\Pi + L_{22} (\Delta\mu_s^c + \bar{V}_s \Delta\Pi_i) + L_{23} \Delta E \quad |5\text{-}31| \\ I &= -L_{31} \Delta\Pi + L_{32} (\Delta\mu_s^c + \bar{V}_s \Delta\Pi_i) + L_{33} \Delta E \end{aligned}$$

Nous nous proposons de mesurer directement les coefficients L_{ik} de la membrane (E) en présence de chlorure de sodium à la concentration C = 0,1M.

Chaque coefficient peut être en théorie obtenu en annulant tour à tour deux des trois forces et en mesurant les flux résultant de l'action de la troisième force .

En fait, ces conditions sont difficilement réalisables expérimentalement car les forces sont liées les unes aux autres . Dans ce travail qui est une première approche de mesure directe des coefficients phénoménologiques, nous avons défini des coefficients mesurables par les expressions suivantes :

$$L'_{11} = \left(\frac{J_v}{\Delta\Pi_i}\right)_{\Delta\mu_s^c, \Delta E} = -L_{11} + \bar{V}_s \; L_{12}$$

$$L'_{21} = \left(\frac{J_s}{\Delta\Pi_i}\right)_{\Delta\mu_s^c, \Delta E} = -L_{21} + \bar{V}_s \; L_{22}$$

$$L'_{31} = \left(\frac{I}{\Delta\Pi_i}\right)_{\Delta\mu_s^c, \Delta E} = -L_{32} + \bar{V}_s \; L_{32}$$

$$L'_{12} = \left(\frac{J_v}{\Delta\mu_s^c}\right)_{\Delta\Pi_i, \Delta E} = L_{12} - C_s \; L_{11}$$

$$L'_{22} = \left(\frac{J_s}{\Delta\mu_s^c}\right)_{\Delta\Pi_i, \Delta E} = L_{22} - C_s \; L_{21}$$

$$L'_{32} = \left(\frac{I}{\Delta\mu_s^c}\right)_{\Delta\Pi_i, \Delta E} = L_{32} - C_s \; L_{31}$$

$$L'_{13} = \left(\frac{J_v}{\Delta E}\right)_{\Delta\Pi, \Delta\mu_s^c} = L_{13}$$

$$L'_{23} = \left(\frac{J_s}{\Delta E}\right)_{\Delta\Pi, \Delta\mu_s^c} = L_{23}$$

$$L'_{33} = \left(\frac{I}{\Delta E}\right)_{\Delta\Pi, \Delta\mu_s^c} = L_{33} \qquad |5\text{-}32|$$

Le terme C_s est défini (9) par la relation :

$$C_s = \frac{\Delta \Pi_s}{\Delta \mu_s^C} \qquad |5\text{-}33|$$

C_s est une fonction des différences de concentrations aux bornes de la membrane, qui tend vers la valeur de la concentration d'équilibre C lorsque $\Delta \mu_s^C \to 0$.

Nous nous proposons de mesurer les coefficients L'_{ik} de la membrane (E) en présence de chlorure de sodium à la concentration C = 0,1M.

Après avoir présenté les systèmes expérimentaux qui permettent d'obtenir ces différents coefficients, nous présenterons les résultats et discuterons les limites de la méthode .

V. SYSTEME EXPERIMENTAL

Le système expérimental est schématisé sur la figure (2) .

Les mesures s'effectuent dans une cellule d'électrodialyse thermostatée (à 25°C ± 0,1°C) dont chaque compartiment est pourvu d'électrodes de travail et de mesure réversibles aux ions chlorures . L'agitation des solutions est assurée par des barreaux magnétiques . Des systèmes électroniques permettent de réguler les différentes forces et de maintenir ainsi le système à l'état stationnaire .

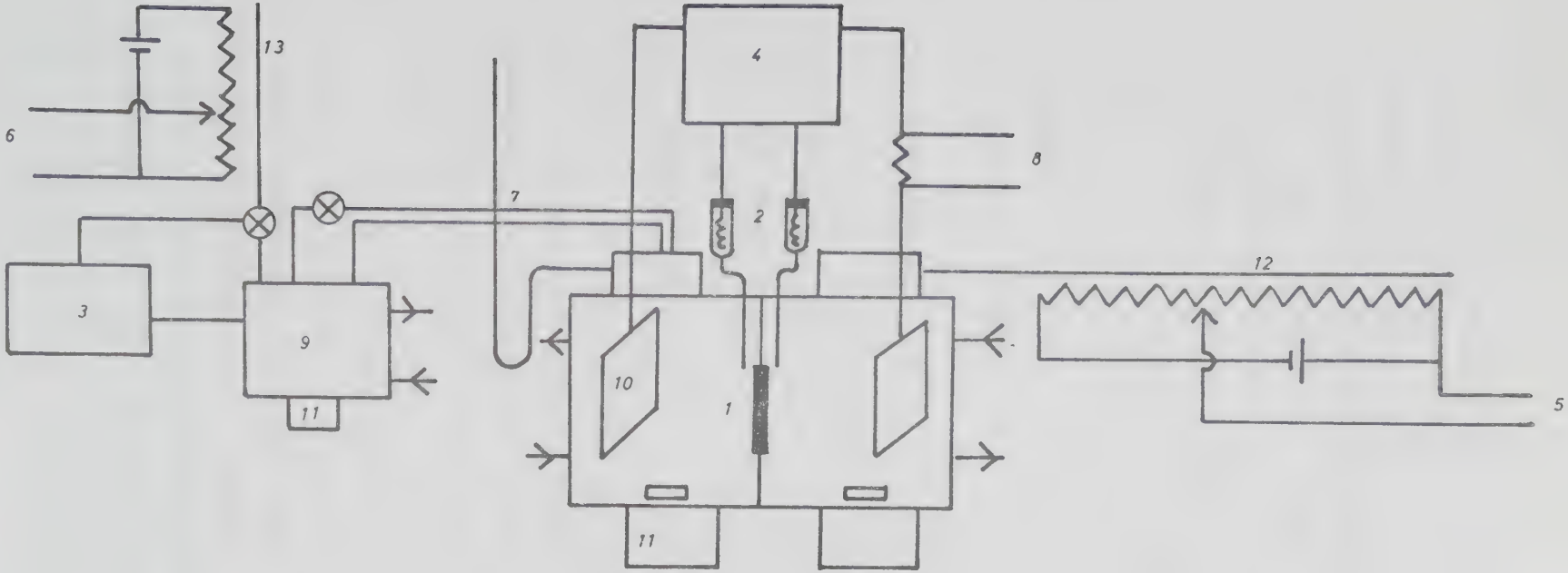


Fig. 2 : Schéma de principe du système de mesure : 1) membrane; 2) électrodes de mesure Ag/AgCl; 3) régulateur de la concentration; 4) régulateur de la ddp; 5) mesure de J_v; 6) mesure de J_s; 7) mesure de ΔP; 8) mesure de I; 9) récipient dans lequel la concentration est maintenue constante par asservissement de la conductivité ; 10) électrode d'injection Ag/AgCl; 11) agitateurs magnétiques; 12) capillaire calibré au 1/100; 13) tube calibré permettant la mesure de la quantité d'eau apportée .

Par exemple, lorsqu'on place des solutions de concentration différente de part et d'autre de la membrane , la différence de potentiel entre les deux compartiments est contrebalancée par une ddp inverse et la concentration du compartiment dilué est maintenue constante par apport d'eau, couplé sur l'arrivée de sel . Dans ces conditions les deux compartiments étant à la pression atmosphérique, la seule force agissante est la différence de potentiel chimique du sel de part et d'autre de la membrane . Le système ainsi conçu permet donc de maintenir un véritable état stationnaire .

1) Mesure de J_v :

Le flux volumique est mesuré en suivant la variation de volume du compartiment récepteur par la technique que nous avons décrite au chapitre II.

2) Mesure de J_s :

Le flux de sel est obtenu indirectement par la mesure de la quantité d'eau nécessaire pour maintenir constante la conductibilité et donc la concentration du compartiment ayant tendance à se concentrer .

La solution contenue dans la cellule de mesure est pompée en continu dans un récipient annexe thermostaté, dans lequel a lieu la mesure de la conductivité et l'apport d'eau . Cette opération est rendue nécessaire pour éviter une interférence entre le champ électrique imposé à travers la membrane et celui utilisé pour la mesure de la conductivité . Une coupure dans le circuit

de pompage évite un "bouclage" des lignes de champ par la cellule de mesure et de régulation .

La mesure de la conductibilité est assurée par un conductimètre TACUSSEL CD6N. La tension recueillie à la sortie enregistreur de l'appareil est injectée à l'entrée potentiométrique d'un pHstat TACUSSEL U_4 que nous avons modifié . Dès que la conductivité de la solution augmente , le régulateur envoie une tension au moteur de la pompe qui apporte la quantité d'eau juste nécessaire au rétablissement de la conductibilité initiale .

Le volume d'eau apportée en fonction du temps est mesuré en suivant le niveau d'eau dans un tube calibré à l'aide d'un suiveur de niveau SEFRAM SN 25 identique à celui utilisé pour la mesure de J_v.

3) Calcul de J_s:

Le flux J_s est calculé en effectuant le bilan matière du compartiment de mesure et en tenant compte du fait que la concentration est indépendante du temps . On peut exprimer J_s par la relation :

$$J_s = C_{(II)}\left(\frac{\Delta V}{S\Delta t} - J_v\right) \qquad |5\text{-}34|$$

$C_{(II)}$: concentration de la solution du compartiment (II)

S = surface de membrane

ΔV = la quantité d'eau apportée pendant le temps Δt pour maintenir la concentration constante

J_v = flux volumique

J_s = flux de sel

4) Mesure de la densité de courant :

La densité de courant est obtenue en mesurant la chute de potentiel aux bornes d'une résistance étalon placée dans le circuit d'injection .

5) Régulation de ΔE :

Pour les mesures faites à $\Delta E = 0$ la différence de potentiel a été imposée au système à travers les électrodes injectrices Ag/AgCl à l'aide d'une source de tension régulée TACUSSEL CGR 250-50.

Pour les mesures à $\Delta E = 0$, nous avons utilisé un régulateur spécialement construit (17) et ayant une résolution de 100 µv . Les électrodes Ag/AgCl mesurent la ddp au voisinage de la membrane . Ces électrodes sont protégées par deux capillaires . La ddp est envoyée au régulateur qui commande l'injection d'un courant par l'intermédiaire des deux électrodes de travail en Ag/AgCl de telle sorte que la chute de tension aux bornes des électrodes de mesure soit nulle .

6) Régulation de $\Delta\mu_s$:

La différence de potentiel du sel est créée en plaçant des solutions de NaCl à différentes concentrations de part et d'autre de la membrane . La régulation de concentration côté dilué est assurée par la méthode déjà décrite et permet la mesure de J_s.

La concentration du compartiment concentré n'a toutefois pas été régulée, les variations de concentration dans ce compartiment sont négligeables pendant l'expérience .

7) Obtention de ΔP :

L'utilisation de la pression hydrostatique présente plusieurs inconvénients :

- la membrane (E) étant peu perméable à l'eau, il est nécessaire d'utiliser des pressions élevées de quelques bars, voire quelques dizaines de bars pour obtenir des flux mesurables et des "streaming potentiels" significatifs (quelques mv).

- il est nécessaire d'utiliser un support fritté pour maintenir la membrane, ce qui modifie sa surface utile. Généralement, on néglige l'effet d'obstruction dû au support (12)(6).

- la membrane subit des contraintes qui peuvent modifier sa perméabilité (11) et sa structure .

- on assiste fréquemment à un colmatage de la membrane dû à la présence de microorganismes dans la solution, limité cependant par l'emploi de solutions préfiltrées .

Nous avons préféré créer une pression osmotique équivalente à la pression hydrostatique en utilisant des solutions de saccharose .

Il est nécessaire de s'assurer que ce soluté a un coefficient de réflexion σ défini par |5-35| voisin de un .

$$\Delta P = - \sigma \Delta \Pi_i \qquad |5\text{-}35|$$

Le coefficient de réflexion a été introduit par STAVERMAN (10) . Il caractérise la pénétration du soluté dans la membrane . Quand $\sigma = 1$, la membrane est totalement impénétrable au soluté, par contre $\sigma = 0$ indique que la membrane n'offre aucune résistance au soluté .

Les valeurs de σ dépendent à la fois des propriétés de la membrane et du soluté (9)(13).

Le saccharose qui est une grosse molécule a une perméabilité à travers la membrane (E) très faible, ce qui permet de supposer que $\sigma \simeq 1$.

Une estimation de la valeur de σ peut être faite en mesurant le "streaming potentiel" créé par les solutions de saccharose .

Le "streaming potentiel" est relié au coefficient par la relation |5-36| (10)

$$\Delta E = - \beta\sigma \Delta \Pi_i \qquad |5\text{-}36|$$

β : est le coefficient de perméabilité électroosmotique égal à un facteur près au nombre de transport d'eau .

$$\sigma = \frac{\Delta E \; F}{\Delta \Pi_i \bar{V}_o t_o}$$

Les valeurs de ΔE mesurées sont, aux erreurs expérimentales près, égales à celles calculées en utilisant les nombres de transport mesurés précédemment; aussi dans tout ce travail nous avons considéré que $\sigma = 1$, mais ceci est évidemment une approximation .

VI. RESULTATS

Nous présentons dans les tableaux I,II et III les résultats des coefficients L'_{ik} mesurés avec la membrane (E) en présence de NaCl 0,1 M . Nous discuterons chaque groupe de coefficients suivant la force appliquée au système .

1) Coefficients L'_{i3}

Ces coefficients ont été mesurés en plaçant des solutions de même concentration C = 0,1 M de part et d'autre de la membrane, les compartiments étant à la même pression . Les valeurs de ΔE qui apparaissent dans le tableau I sont les valeurs mesurées aux bornes des deux électrodes Ag/AgCl . Les coefficients caractériseront donc le système compris entre les électrodes .

Nous donnons dans le tableau I les valeurs des coefficients L'_{13} et L'_{33} qui sont égaux aux L_{13} et L_{33} en vertu des équations |5-32|. La mesure de L'_{23} n'a pu être faite avec suffisamment de précision pour des raisons technologiques , le système électronique assurant la régulation des concentrations étant perturbé par le champ électrique .

Dans le domaine étudié, les conductances L'_{13} et L'_{33} sont constantes aux erreurs expérimentales près . Ceci montre que les équations phénoménologiques écrites sous forme linéaire sont applicables au système étudié, même pour de fortes valeurs de ΔE.

TABLEAU I

Expérience n°	ΔE	J_v x10 ^{8}	J_s	I	L'_{13} x 10 ^{8}	L'_{23}	L'_{33}
1	0,489	2,8	-	8,12	5,73	-	16,6
2	0,959	5,58	-	16,24	5,82	-	16,93
3	1,431	8,37	-	24,37	5,85	-	17,23
4	1,901	11,17	-	32,49	5,87	-	17,09
5	2,42	13,97	-	40,62	5,77	-	16,78
6	2,878	16,9	-	48,75	5,67	-	16,93
7	3,36	19,6	-	56,87	5,82	-	16,92
8	3,825	23,34	-	65,0	5,84	-	16,99

E : Volts
J_v : $m.s^{-1}$
J_s : $moles.m^{-2}.s^{-1}$
I : $A.m^{-2}$
L_{13} : $m.s^{-1}.V^{-1}$
L_{33} : $A.m^{-2}.V^{-1}$

2) Coefficients L'_{i2}

Les différents $\Delta\mu_s^c$ ont été créés en plaçant des concentrations différentes de part et d'autre de la membrane . Les concentrations ont été choisies de telle sorte que $\frac{C(I) + C(II)}{2} = C = 0,1M$

Les résultats sont consignés dans le tableau II et sur la figure (3).

Pour $\Delta\mu_s^c < 916$ J, ces coefficients sont sensiblement constants puis on assiste à une chute brutale des L'_{i2} lorsque $\Delta\mu_s^c$ augmente, ce qui semblerait indiquer que les relations flux - forces ne sont valables que dans un petit domaine . Cependant, il faut noter que lorsque l'on augmente $\Delta\mu_s^c$, on modifie fortement le gradient de concentration, et les L_{ik}, qui sont fonction de la concentration, peuvent varier de ce fait . De plus, les coefficients L_{i2} sont de la forme :

$$L'_{i2} = L_{i2} - C_s L_{i1} \qquad |5\text{-}33|$$

C_s défini par $\frac{\Delta\Pi_s}{\Delta\mu_s^c}$ varie fortement lorsque $\Delta\mu_s^c$ augmente . La contribution de $C_s L_{i1}$ est d'autant plus grande que l'écart des concentrations de part et d'autre de la membrane est important . Aussi la chute des L'_{i2} peut être attribuée au moins pour une part importante à l'influence de ce terme .

TABLEAU II

Expérience N°	$\Delta\mu_s^c$ x 10^3	J_v x 10^8	J_s x 10^5	I	L'_{12} x 10^{11}	L'_{22} x 10^8	L'_{32} x 10^4
1	0,453	3,24	3,67	0,168	7,15	8,12	3,71
2	0,916	6,39	7,08	0,336	6,97	7,73	3,67
3	1,408	9,37	10,0	0,506	6,65	7,11	3,6
4	1,930	12,1	14,3	0,648	6,28	7,41	3,36
5	2,499	13,6	17,7	0,761	5,45	7,08	3,04
6	3,165	13,8	19,3	0,773	4,36	6,11	2,44
7	3,966	14,5	20,0	0,779	3,65	5,05	1,96
8	5,037	15,4	21,8	0,790	3,05	4,32	1,56

$\Delta\mu_s^c$: J

J_v : $m.s^{-1}$

J_s : $moles.m^{-2}.s^{-1}$

I : $A.m^{-2}$

L_{12} : $m.s^{-1}.J^{-1}$

L_{22} : $moles.m^{-2}.s^{-1}.J^{-1}$

L_{32} : $A.m^{-2}.J^{-1}$

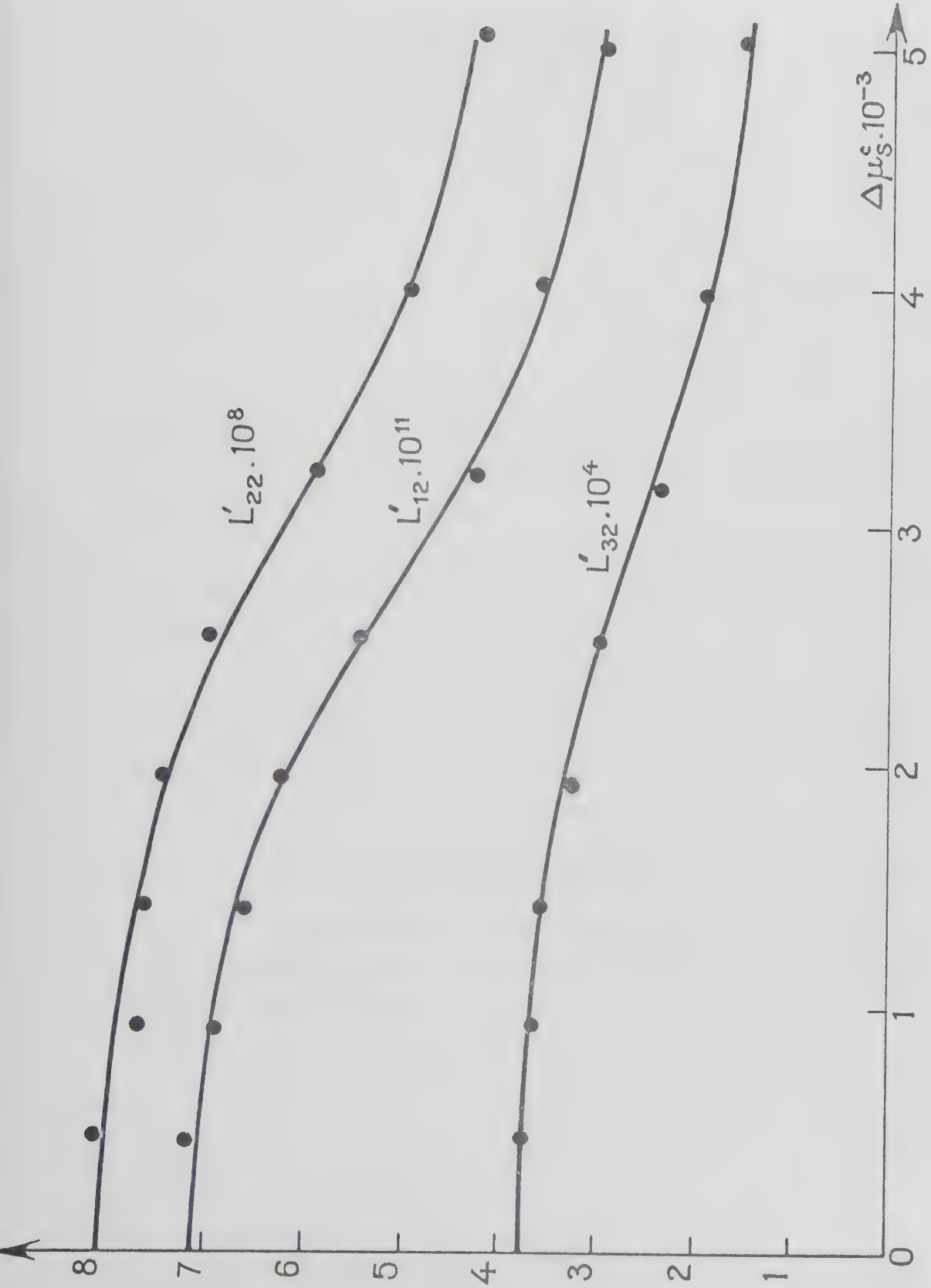


Fig. 3 : Variation des trois coefficients L'_{i2} en fonction de $\Delta\mu_c^c$.

3) Coefficients L'_{i1}

Les solutions de part et d'autre de la membrane étaient à la même concentration C = 0,1 M en NaCl, un des compartiment contenant en outre du saccharose pour créer la pression osmotique . Nous avons supposé que l'activité de NaCl n'était pas affectée par le saccharose , ce qui est évidemment une approximation.

Les coefficients L_{i1} sont consignés dans le tableau III et appellent les commentaires suivants :

- ces coefficients sont les moins précis car la régulation de ΔE est délicate . ΔE qui est de l'ordre de quelques millivolts ne peut être annulée à moins de 0,1 mV près .

- le coefficient de réflexion au sucre n'est pas tout à fait égal à un, ce qui conduit à légèrement surestimer $\Delta \Pi_i$.

Compte tenu de ces remarques, on peut estimer que les L'_{i1} ne varient pas dans le large domaine de pression étudié (0 à 27,5 atm).

4) Calcul des coefficients L_{ik}

Les premières équations |5-32| peuvent être écrites sous forme condensée, l'indice i prenant tour à tour les valeurs 1,2,3

$$L'_{i1} = - L_{i1} + \bar{V}_s L_{i2}$$

$$L'_{i2} = - C_s L_{i1} + L_{i2} \qquad |5\text{-}34|$$

En résolvant le système d'équations |5-34| on obtient :

TABLEAU III

Expérience N°	$\Delta \Pi_i$ x 10^{-5}	J_v x 10^{8}	J_s x 10^{4}	I	L'_{11} x 10^{14}	L'_{21} x 10^{11}	L'_{31} x 10^{8}
1	1,5	0,133	0,117	0,008	-8,9	-7,81	-5,33
2	6,7	0,579	0,511	0,031	-8,64	-7,64	-4,64
3	13,8	1,22	1,08	0,071	-8,83	-7,83	-5,16
4	20,05	1,75	1,59	0,102	-8,76	-7,92	-5,09
5	27,5	2,31	2,09	0,136	-8,41	-7,59	-4,94

$\Delta \Pi_i$: Pa

J_s : moles.m^{-2}.s^{-1}

J_v : $m.s^{-1}$

I : $A.m^{-2}$

L_{11} : $m.S^{-1}.Pa^{-1}$

L_{21} : moles.$m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$

L_{31} : $A.m^{-2}.Pa^{-1}$

$$L_{i1} = \frac{\bar{V}_s L'_{i2} - L'_{i1}}{1 - C_s \bar{V}_s}$$

$$L_{i2} = \frac{L'_{i2} - C_s L'_{i1}}{1 - C_s \bar{V}_s} \qquad |5\text{-}35|$$

Nous pouvons ainsi calculer les valeurs des L_{ik}. Pour effectuer le calcul, nous avons négligé $C_s \bar{V}_s$ qui est très petit devant 1 et pris les valeurs des L'_{i2} extrapolées à $\Delta\mu_c^s = 0$. Les valeurs des L'_{ik} utilisées dans les calculs sont consignées dans le tableau IV.

TABLEAU IV

$L'_{11} = -(8{,}71 \pm 0{,}11)\ 10^{-14}\ m.s^{-1}.Pa^{-1}$	... valeur moyenne
$L'_{12} = (7{,}16 \pm 0{,}2)10^{-11}\ m.s^{-1}.J^{-1}$	..... valeur extrapolée
$L'_{13} = (5{,}79 \pm 0{,}16).10^{-8}\ m.s^{-1}.V^{-1}$	..... valeur moyenne
$L'_{21} = -(7{,}76 \pm 0{,}21)\ 10^{-11}\ moles.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$	valeur moyenne
$L'_{22} = (8{,}20 \pm 0{,}16)\ 10^{-8}\ moles.m^{-2}.s^{-1}.J^{-1}$	.. valeur extrapolée
$L'_{23} =$	..... non mesuré
$L'_{31} = -(5{,}03 \pm 0{,}31)\ 10^{-8}\ A.m^{-2}.Pa^{-1}$	..... valeur moyenne
$L'_{32} = (3{,}75 \pm 0{,}09)\ 10^{-4}\ A.m^{-2}.J^{-1}$	..... valeur extrapolée
$L'_{33} = (16{,}9 \pm 0{,}8)\ A.m^{-2}.V^{-1}$	.....valeur moyenne

Dans le tableau V nous avons rassemblé les valeurs des conductances L_{ik} caractéristiques du système en présence de NaCl 0,1 M .

TABLEAU V

$L_{11} = (8,84 \pm 0,11)\ 10^{-14}\ m.s^{-1}.Pa$

$L_{12} = (8,02 \pm 0,2)\ 10^{-11}\ m.s^{-1}.J^{-1}$

$L_{13} = (5,79 \pm 0,16)\ 10^{-8}\ m.s^{-1}.V^{-1}$

$L_{21} = (7,91 \pm 0,21)\ 10^{-11}\ moles.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$

$L_{22} = (8,97 \pm 0,16)\ 10^{-8}\ moles.m^{-2}.s^{-1}.\ J^{-1}$

L_{23} = non mesuré

$L_{31} = (5,71 \pm 0,31)\ 10^{-8}\ A.m^{-2}.\ Pa^{-1}$

$L_{32} = (3,8 \pm 0,1)\ 10^{-4}\ A.\ m^{-2}\ .\ J^{-1}$

$L_{33} = (16,9 \pm 0,8)\ A.m^{-2}.V^{-1}$

L'analyse de ces résultats montre que tous les L_{ii} sont positifs ainsi que tous les mineurs principaux, ce qui est en parfait accord avec une production d'entropie positive . Ce dernier point n'est pas observé avec les résultats de FOLEY (6) . Les L_{ik} publiés par cet auteur résultent de la combinaison de valeurs expérimentales de grandeur comparable et sont entachés d'erreur importante pour certains d'entre eux , ce qui explique que certains mineurs sont négatifs .

La confrontation des coefficients croisés appelle les remarques suivantes :

Les valeurs de L_{12} et L_{21} diffèrent d'environ 2% ainsi que celles de L_{13} et L_{31}, ce qui est de l'ordre de l'erreur expérimentale .

BRUN et VAULA (14) utilisant d'autres conditions expérimentales ont également trouvé un accord satisfaisant entre L_{13} et L_{31} .

Nous pouvons donc conclure que, dans la limite de nos erreurs expérimentales, les relations d'ONSAGER sont bien vérifiées pour ces deux couples de coefficients (avec $\Delta\mu_s^c \to 0$) .

VII. CONCLUSIONS

Nous avons décrit une méthode de mesure permettant d'obtenir directement les conductances L_{ik} de la membrane échangeuse d'ion (E) en présence de NaCl 0,1 M .

Nous avons supposé que le système étudié était à l'équilibre mécanique . Cette hypothèse simplificatrice, généralement admise, permet d'exprimer de façon simple la production d'entropie dans la membrane . L'équilibre mécanique est atteint avec un haut degré d'approximation lorsque le flux volumique est nul (15) . Nous avons supposé que J_v qui est suffisamment petit dans nos membranes ne peut apporter à la production d'entropie qu'une contribution négligeable .

Les pressions nécessaires pour la mesure de trois coefficients ont été obtenues en créant une pression osmotique à l'aide de solution de saccharose . Ce soluté a un coefficient de réflexion $\sigma \simeq 1$ pour notre membrane

Les coefficients mesurés L'_{i3} liés au champ électrique et L'_{i1} liés à la pression sont indépendants de l'intensité de la force appliquée dans tout le domaine étudié , indiquant ainsi que les relations flux-forces existant sous forme linéaire sont valables loin de l'équilibre thermodynamique .

Les coefficients L'_{i2}, par contre, varient fortement avec $\Delta\mu_s^c$. La variation est attribuée pour une part prépondérante à l'influence du terme $C_s L'_{i1}$ qui augmente fortement avec $\Delta\mu_s^c$. De plus les L'_{i2}, qui sont fonction de la concentration, doivent varier avec le profil imposé .

Nous avons calculé les conductances L_{ik} de la membrane par la concentration 0,1 M en utilisant les valeurs des L'_{i2} extrapolées à $\Delta\mu_s^c = 0$

L'analyse de ces résultats montre que tous les coefficients L_{ii} *sont positifs ainsi que les mineurs principaux* $(L_{ii}\ L_{kk} - L_{ik}\ L_{ki})$.

De plus, nous avons montré pour les couples L_{12}, L_{21} *et* L_{13} , L_{31} *que les relations d'ONSAGER (16) sont, dans la limite de l'erreur expérimentale, bien vérifiées .*

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. DORST, A.J. STAVERMAN, Rec. Trav. Chim., 86, 61 (1967)

(2) C.R. GARDNER, R. PATERSON, dans "Diffusion Processes", GORDON et BREACH Ed., Londres, (1970)

(3) C.R. GARDNER, R. PATERSON, J. Chem. Farad. Soc. 68, 2030 (1972)

(4) D. MACKAY et P. MEARES, Trans. Farad. Soc., 55, 1221 (1959)

(5) K.S. SPIEGLER, Trans.Farad. Soc., 54, 1408 (1958)

(6) T. FOLEY, J. KLINOWSKI, P. MEARES, Proc. R. Soc. Londres A 336, 327 (1974)

(7) A. MUNSTER "Thermodynamique des processus irréversibles" P.U.F., Paris (1966)

(8) S.R. de GROOT et P. MAZUR "Non Equilibrium Thermodynamics" North Holland Publishing Co., Amsterdam (1962)

(9) A. KATCHALSKY et P. CURAN "Non Equilibrium Thermodynamics in Biophysics", Harvard University Press (1965)

(10) A.J. STAVERMAN, Rec. Trav. Chim., 70, 344 (1951)

(11) W. PUSH, Proc.3rd Int. Symp. Fresh Water, 2, 535 (1970)

(12) O. KEDEM, E. HOFFER, S.R. SACHS, U.S. O.S.W. Res. Dev Prog Rep n° 324 (1967)

(13) G. THAU, R. BLOCK, O. KEDEM, Desalination, 1, 129 (1966)

(14) T.S. BRUN et D. VAULA, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 824 (1967)

(15) G.S. MANNING, J. Phys. Chem. 76, 394 (1972)

(16) L. ONSAGER, Phys. Rev. 37, 405 (1931), 38, 2265 (1931)

(17) J.M. SARRAU, T. STELZ, A. AYADI, A. FAICT, C.R. Soc. Biol. (en parution) .

RESUME ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail nous avons étudié quelques paramètres influençant les flux électro-osmotiques à travers les membranes échangeuses d'ions .

Des mesures faites en convection naturelle montrent que les nombres de transport d'eau dépendent de la densité de courant . Aussi nous avons été conduit à examiner plus particulièrement l'influence de la polarisation .

Les études ont été menées avec deux membranes échangeuses de cations : l'une (I) est hétérogène et l'autre (E) est homogène au niveau macroscopique .

CHAPITRE I

Nous avons caractérisé nos membranes (E) et (I) par des mesures de gonflement, d'exclusion d'ions et de conductibilité . Nous avons déterminé aussi les molalités des co-ions, contre-ions et charges fixes dans la membrane en présence de solutions des chlorures alcalins .

Les membranes (E) et (I) ont des capacités d'échange comparables mais du fait de leur différence de structure , elles ont une affinité pour l'eau très différente .

Dans des conditions expérimentales identiques, la membrane (E) exclue le sel moins que la membrane (I) et toutes les deux beaucoup moins que ne le laisse prévoir la théorie simplifiée de DONNAN .

L'analyse des conductibilités de membranes montre que les intéractions contre-ion - groupe échangeur sont beaucoup plus fortes dans la membrane (E) que dans la membrane (I).

A l'aide du modèle de SPIEGLER, nous avons calculé les nombres de transport d'eau t_{3M} que doivent présenter nos membranes .

Pour (E) et (I) t_{3M} diminue lorsque le contre-ion est pris en descendant la colonne des alcalins.

CHAPITRE II

Nous avons conçu et mis au point une technique de mesure automatique des flux électro-osmotiques. Un système d'amplification permet de mesurer des flux faibles .

Nous présentons les résultats des nombres de transport d'eau obtenus avec deux membranes échangeuses de cations . L'influence de plusieurs paramètres a été étudiée (densité de courant, concentration et nature des contre-ions, température).

Une élévation de température accroît les nombres de transport d'eau, cette dépendance est fonction de l'ion compensateur, mais reste néanmoins peu importante (0,1% par degré).

Nous avons comparé les nombres de transport d'eau mesurés et calculés suivant le modèle de MANNING pour le chlorure de sodium à différentes concentrations . Le modèle rend compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux .

Dans le cas des mesures en convection naturelle, on note une dépendance entre le nombre de transport d'eau et la densité de courant .

CHAPITRE III

Les concentrations interfaciales d'une membrane échangeuse d'ions polarisée par électrodialyse en convection naturelle verticale sont obtenues par mesure du potentiel de surtension de concentration entre les deux faces de la membrane .

Le choix convenable des conditions expérimentales permet de réaliser des profils tels que les concentrations interfaciales sont identiques (méthode E.Q.U.I.)

Dans ces conditions, les mesures du flux d'eau conduisent à l'électroosmose pure et le nombre de transport d'eau trouvé est indépendant de la densité de courant .

Au contraire, dans le cas général d'une membrane polarisée en régime sous-critique, on observe une dépendance entre le nombre de transport d'eau et la densité de courant . Une analyse du système, qui tient compte en particulier de l'hydrodynamique dans les films de diffusion, permet d'interpréter les phénomènes observés ainsi que des résultats de la littérature .

CHAPITRE IV

Dans ce chapitre, nous proposons une interprétation théorique des résultats d'électro-

osmose effectués en convectionsnaturelle et forcée pour la membrane (E) . Les bases du calcul reposent sur les propriétés, à l'état stationnaire, des flux qui sont décrits par les équations de NERNST-PLANCK. La membrane est assimilée à un milieu macroscopique homogène, les films de polarisation, supposés d'épaisseur identique, sont décrits dans l'hypothèse de NERNST.

Nous avons pu ainsi exprimer les paramètres influençant le flux électroosmotique ; en particulier l'influence de la polarisation de concentration .

Nous montrons que la polarisation est un des facteurs qui permet d'expliquer, en outre, la variation du nombre de transport d'eau avec la densité de courant, cette variation étant étroitement liée aux types de convection existant aux interfaces membrane-solution .

CHAPITRE V

Nous présentons ici une première approche de mesure directe des coefficients phénoménologiques d'un système NaCl 0,1 M - membrane sulfonique . L'analyse théorique a été menée dans l'hypothèse simplificatrice de l'équilibre mécanique . Les résultats montrent que le système est décrit de façon satisfaisante par les équations de thermodynamique des processus irréversibles du domaine linéaire .

Les valeurs numériques des conductances L_{ik} sont en accord avec la nécessité d'une production d'entropie positive .

L'analyse de ces résultats montre que tous les coefficients L_{ii} sont positifs ainsi que les mineurs principaux $(L_{ii}L_{kk} - L_{ik}L_{ki})$.

Les couples mesurés L_{12}, L_{21} et L_{13}, L_{31} vérifient bien , aux erreurs expérimentales près, les relations d'ONSAGER.

La méthode de mesure des coefficients phénoménologiques que nous avons décrite souffre de plusieurs inconvénients qu'il y aura lieu de surmonter pour poursuivre ce travail.

Nous avons imposé une pression osmotique en remplacement de la pression hydrostatique, ce qui conduit à un montage expérimental simple mais nécessite l'utilisation d'un soluté qui ne modifie pas l'activité des ions et ne pénètre pas la membrane .

En fait, le saccharose utilisé à un flux faible à travers la membrane , aussi l'hypothèse d'un $\sigma = 1$ est équivalente à considérer tous les coefficients d'intéractions avec le saccharose nuls.

Il sera nécessaire de faire des mesures en utilisant directement la pression hydrostatique qui est seule conforme aux nécessités théoriques .

Par ailleurs les conductances que nous avons présentées caractérisent le système compris entre les deux électrodes de mesures, c'est-à-dire un "sandwich" solution/membrane/solution . Pour obtenir les coefficients propres à la membrane il faut maitriser les forces au niveau de sa surface, ceci ne peut être fait directement à l'aide d'électrodes .

Cependant, nous avons montré en étudiant l'électroosmose qu'il était possible de créer des profils conduisant à des concentrations interfaciales identiques, ce qui revient à annuler $\Delta\mu_s^c$ *dans la membrane .*

En développant pour les autres forces des systèmes équivalents, il sera possible d'obtenir les conductances L_{ik} *de la membrane seule .*